



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of: YAMANAKA, Yoshimichi

Serial No.: 09/854,474

Group Art Unit: 1712

Filed: May 15, 2001

For: PRIMER COMPOSITION AND BONDING METHOD

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119

Commissioner for Patents
Washington, D. C. 20231

Date: September 10, 2001

Sir:

The benefit of the filing dates of the following prior foreign applications are hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2000-144334, Filed May 17, 2000

Japanese Patent Application No. 2000-157818, Filed May 29, 2000

Japanese Patent Application No. 2000-161417, Filed May 31, 2000

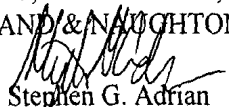
Japanese Patent Application No. 2000-294639, Filed Sept. 27, 2000

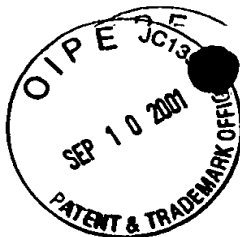
In support of this claim, the requisite certified copies of said original foreign applications# is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicants have complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of said certified copies.

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit Account No. 01-2340.

Respectfully submitted,
ARMSTRONG, WESTERMAN, HATTORI,
McLELAND & NAUGHTON, LLP


Stephen G. Adrian
Attorney for Applicants
Reg. No. 32,878



日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

#3

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年 5月17日

出願番号

Application Number:

特願2000-144334

出願人

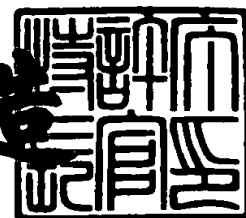
Applicant(s):

鐘淵化学工業株式会社

2001年 5月30日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3046307

【書類名】	特許願
【整理番号】	TKS-4196
【提出日】	平成12年 5月17日
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	C08L 23/26 C09J123/26
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府豊中市上新田 1 - 2 5 - H - 1 0 0 6
【氏名】	山中 祥道
【特許出願人】	
【識別番号】	000000941
【氏名又は名称】	鐘淵化学工業株式会社
【代表者】	武田 正利
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	005027
【納付金額】	21,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	明細書 1
【物件名】	要約書 1
【ブルーフの要否】	要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 プライマー組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記の成分 (A)、(B)、(C)、(D) 及び (E) を必須成分としてなるプライマー組成物；

(A) 1 分子中に少なくとも 1 つのアルケニル基を有する飽和炭化水素系重合体

(B) シランカップリング剤

(C) 多価アルコキシシラン及び／又はその縮合体

(D) 有機アルミニウム化合物及び／又は有機チタン化合物

(E) ヒドロシリル化触媒

【請求項 2】 (A) 成分の飽和炭化水素系重合体が、主鎖の末端及び側鎖の末端にアルケニル基を有するポリイソブチレンで、数平均分子量が 5 0 0 ～ 5 0 0 0 のものである請求項 1 記載のプライマー組成物。

【請求項 3】 (B) 成分のシランカップリング剤がエポキシ基、ビニル基及び（メタ）アクリロイル基からなる群より選択される 1 種又は 2 種以上の官能基を有するシランカップリング剤である請求項 1 又は 2 記載のプライマー組成物

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、付加反応型飽和炭化水素系重合体と各種基材を良好に接着するのに有効なプライマー組成物に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

分子中に少なくとも 1 個のアルケニル基を有する有機重合体を、分子中に 2 個以上のケイ素原子に結合する水素原子を有する硬化剤で架橋する硬化性組成物（以下、付加型硬化性組成物ともいう）が、特開平 2 - 7 5 6 4 4 号、特開平 3 - 1 8 1 5 6 5 号公報等の開示されている。この組成物の硬化物は、優れた耐候性、耐熱性、低透湿性等を有しており、幅広い用途への利用が期待されている。

【0 0 0 3】

特に、コーティング及びディッピング材や各種材料のシール材用途として、付加反応型有機系重合体を用いる場合には各種基材への接着性が要求されてくる。付加反応型有機系重合体に接着性を付与する技術としては、付加型硬化性組成物中に、種々の接着性改良剤を配合する技術が開示されている。例えば特開平 4 - 1 8 5 6 8 7 号公報には付加型硬化性組成物にシランカップリング剤を添加する方法、特開平 0 8 - 1 3 4 1 6 5 号公報に、窒素原子を含有するエポキシ系化合物とシランカップリング剤を添加する方法、特開平 0 8 - 1 3 4 1 6 5 号公報にイソシアネート含有化合物とシランカップリング剤を添加する方法、特開平 0 9 - 3 1 6 2 9 3 号および特開平 1 0 - 2 0 4 2 2 2 公報に、付加型硬化性組成物にシランカップリング剤とアルコキシシラン縮合物と有機アルミニウム及び／又は有機チタン化合物を添加する方法が開示されている。しかしこれらの方法は、接着可能となる基材に限られることがあり、全ての基材に付加型硬化性組成物を適応するのが困難であった。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、分子中に少なくとも 1 個のアルケニル基を有する有機重合体を分子中に 2 個以上のケイ素原子に結合する水素原子を有する硬化剤で架橋する硬化性組成物と各種基材を良好に接着するのに有効なプライマー組成物を提供することである。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、接着性改良剤を配合する従来の技術とは異なった発想から、プライマー組成物を用いることによって、分子中に少なくとも 1 個のアルケニル基を有する有機重合体を分子中に 2 個のケイ素原子に結合する水素原子を有する硬化剤で架橋する硬化性組成物を各種基材に接着できることを見出した。

【 0 0 0 6 】

すなわち、本発明は、下記の成分 (A)、(B)、(C)、(D) 及び (E) を必須成分としてなるプライマー組成物に関する。

(A) 1 分子中に少なくとも 1 つのアルケニル基を有する飽和炭化水素系重合体

(B) シランカップリング剤

(C) 多価アルコキシシラン及び／又はその縮合体

(D) 有機アルミニウム化合物及び／又は有機チタン化合物

(E) ヒドロシリル化触媒

また、本発明においては、(A) 成分の飽和炭化水素系重合体が、主鎖の末端及び側鎖の末端にアルケニル基を有するポリイソブチレンで、数平均分子量が 5 0 0 ~ 5 0 0 0 0 のものであることが好ましい。

【 0 0 0 7 】

また、本発明においては、(B) 成分のシランカップリング剤がエポキシ基、ビニル基及び(メタ) アクリロイル基からなる群より選択される 1 種又は 2 種以上の官能基を有するシランカップリング剤であることが好ましい。

【 0 0 0 8 】

【発明の実施の形態】

本発明に用いる(A) 成分は、分子中にヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を少なくとも 1 個有する飽和炭化水素系重合体である。また、ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基とは、ヒドロシリル化反応に対して活性のある炭素-炭素 2 重結合を含む基であれば特に制限されるものではない。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、メチルビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等の脂肪族不飽和炭化水素基、シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の環式不飽和炭化水素基が挙げられる。本発明においては、(A) 成分は、1 分子中にアルケニル基を 1 ~ 1 0 個有していることが望ましい。

(A) 成分である飽和炭化水素系重合体の骨格をなす重合体は、

(1) エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレンなどのような炭素数 1 ~ 6 のオレフィン系化合物を主モノマーとして重合させる、

(2) ブタジエン、イソプレンなどのようなジエン系化合物を単独重合させたり、上記オレフィン系化合物とジエン系化合物とを共重合させたりした後水素添加する、

などの方法により得ることができるが、末端に官能基を導入しやすい、分子量制

御しやすい、末端官能基の数を多くすることができるなどの点から、イソブチレン系重合体や水添ポリブタジエン系重合体あるいは水添ポリイソブレン系重合体であるのが望ましい。

【 0 0 0 9 】

前記イソブチレン系重合体は、単量体単位のすべてがイソブチレン単位から形成されていてもよく、イソブチレンと共重合性を有する単量体単位をイソブチレン系重合体中の好ましくは 5 0 % (重量%、以下同様) 以下、更に好ましくは 3 0 % 以下、特に好ましくは 2 0 % 以下の範囲で含有してもよい。

【 0 0 1 0 】

このような単量体成分としては、例えば炭素数 4 ~ 1 2 のオレフィン、ビニルエーテル、芳香族ビニル化合物、ビニルシラン類、アリルシラン類等が挙げられる。このような共重合体成分の具体例としては、例えば 1 - ブテン、2 - ブテン、2 - メチル - 1 - ブテン、3 - メチル - 1 - ブテン、ペンテン、4 - メチル - 1 - ペンテン、ヘキセン、ビニルシクロヘキサン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、スチレン、 α - メチルスチレン、ジメチルスチレン、p - t - ブトキシスチレン、p - ヘキセニルオキシスチレン、p - アリロキシスチレン、p - ヒドロキシスチレン、 β - ピネン、インデン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジメチルシラン、1, 3 - ジビニル - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン、トリビニルメチルシラン、テトラビニルシラン、アリルジメチルメトキシシラン、アリルトリメチルシラン、ジアリルジメトキシシラン、ジアリルジメチルシラン、 γ - メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ - メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

【 0 0 1 1 】

前記水添ポリブタジエン系重合体や他の飽和炭化水素系重合体においても、上記イソブチレン系重合体の場合と同様に、主成分となる単量体単位の他に、他の単量体単位を含有させてもよい。

【 0 0 1 2 】

また、本発明中（A）成分として用いる飽和炭化水素系重合体には、本発明の目的が達成される範囲でブタジエン、イソプレンのようなポリエン化合物のごとき重合後 2 重結合の残るような単量体単位を少量、好ましくは 1 0 % 以下の範囲で含有させてもよい。

【 0 0 1 3 】

前記飽和炭化水素系重合体、好ましくはイソブチレン系重合体、水添ポリイソブレンまたは水添ポリブタジエン系重合体の数平均分子量（GPC 法、ポリスチレン換算）は 1 0 0 0 0 0 以下、更には 5 0 0 ～ 1 0 0 0 0 0 程度であるのが好ましく、特に 1 0 0 0 ～ 4 0 0 0 0 程度の液状物、流動性を有するものであるのが取り扱いやすさなどの点から好ましい。

【 0 0 1 4 】

また、本発明の（A）成分の製造方法としては、特開平 3 - 1 5 2 1 6 4 や特開平 7 - 3 0 4 9 0 9 各公報に開示されているような水酸基など官能基を有する重合体に不飽和基を有する化合物を反応させ重合体に不飽和基を導入する方法が挙げられる。またハロゲン原子を有する重合体に不飽和基を導入するのにアルケニルフェニルエーテルとフリーデルクラフツ反応を行う方法、ルイス酸存在下アリルトリメチルシランなどと置換反応を行う方法、種々のフェノール類とフリーデルクラフツ反応を行い水酸基を導入した上でさらに前記のアルケニル基導入方法を併用する方法などが上げられる。さらに米国特許第 4 3 1 6 9 7 3 号、特開昭 6 3 - 1 0 5 0 0 5 号公報、特開平 4 - 2 8 8 3 0 9 号公報に開示されているような単量体の重合時に不飽和基を導入する方法も可能である。

【 0 0 1 5 】

本発明に用いる（B）成分のシランカップリング剤としては、分子中にエポキシ基、メタクリル基、アクリル基、イソシアネート基、イソシアヌレート基、ビニル基、カルバメート基からなる群より選択される少なくとも 1 個の官能基と、ケイ素原子結合アルコキシ基を有するシランカップリング剤が好ましい。前記官能基については、中でも、硬化性及び接着性の点から、分子中にエポキシ基、メタクリル基、アクリル基が特に好ましい。具体的に例示すると、エポキシ官能基とケイ素原子結合アルコキシ基を有する有機ケイ素化合物としては 3 - グリシド

キシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシランが挙げられる。

また、メタクリル基あるいはアクリル基とケイ素原子結合アルコキシ基を有する有機ケイ素化合物としては3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、アクリロキシメチルトリメトキシシラン、アクリロキシメチルトリエトキシシランが挙げられる。

【0016】

本発明の(C)成分である多価アルコキシシランとは、ケイ素上の置換基としてアルキル基およびアルコキシ基より選択される基のみを有する化合物であるが、本発明においては、その部分加水分解物、またはその部分加水分解物がさらに脱水縮合(シラノール縮合)したものも含む。(C)成分の多価アルコキシシランとしては、具体的にはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ(n-プロピルオキシ)シラン、テトラ(n-ブトキシ)シランなどのテトラアルコキシシラン及びその縮合体またはメチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシランなどのトリアルコキシシラン及びその縮合体が挙げられる。

【0017】

また、本発明の(D)成分である縮合触媒としては有機アルミニウム化合物や有機チタン化合物が挙げられる。有機アルミニウム化合物としては、アルコキシシリル基の加水分解縮合反応の有用な触媒とされるキレート有機化合物が好ましい。具体例としては、アルミニウムアセチルアセトネート等が挙げられる。有機チタン化合物としては、アルコキシシリル基の加水分解縮合反応の有用な触媒とされるTi-O-C結合を有する有機チタン化合物が好ましい。具体例としては、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン等のテトラアルコキシチタンのほか、オキシ酢酸やエチレングリコール等の残基を有するものなど一般的なチタネートカップリング剤を使用することができる。

【0018】

本発明の（E）成分であるヒドロシリル化触媒については、特に制限はなく、任意のものが使用できる。

【0019】

具体的に例示すれば、塩化白金酸、白金の単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に固体白金を担持させたもの；白金-ビニルシロキサン錯体（例えば、 $Pt_n(ViMe_2SiOSiMe_2Vi)_n$ 、 $Pt[(MeViSiO)_4]_m$ ）；白金-ホスフィン錯体（例えば、 $Pt(PPh_3)_4$ 、 $Pt(PBu_3)_4$ ）；白金-ホスファイト錯体（例えば、 $Pt[P(OPh)_3]_4$ 、 $Pt[P(OBu)_3]_4$ （式中、Meはメチル基、Buはブチル基、Viはビニル基、Phはフェニル基を表し、n、mは整数を表す）、 $Pt(acac)_2$ 、また、Ashbyらの米国特許第3159601及び3159662号明細書中に記載された白金-炭化水素複合体、並びにLamoreauxらの米国特許第3220972号明細書中に記載された白金アルコラート触媒も挙げられる。

【0020】

また、白金化合物以外の触媒の例としては、 $RhCl(PPh_3)_3$ 、 $RhCl_3$ 、 Rh/Al_2O_3 、 $RuCl_3$ 、 $IrCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ 、 $NiCl_2$ 、 $TiCl_4$ 、等が挙げられる。これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用しても構わない。触媒活性の点から塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-ビニルシロキサン錯体、 $Pt(acac)_2$ 等が好ましい。

【0021】

本発明においては、プライマー組成物をプライマー塗布作業に適した粘度に調節するために溶剤を用いることができる。溶剤は本発明の（A）～（E）成分を溶解するものであれば良く、その種類は特に限定されるものではない。具体例としては、トルエン、キシレン、ヘプタン、ヘキサン、石油系溶媒等の炭化水素系溶剤、トリクロロエチレン等のハロゲン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシ

ロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン等のシリコン系溶剤等が例示される。これらの溶剤は、単独で使用しても良く、2種以上併用してもよい。

【0022】

この溶剤の配合量は（A）成分の飽和炭化水素系重合体100部に対して30～10000部程度が好ましく、200～5000部が更に好ましい。溶剤の配合量がこの範囲を上回ると十分な接着性が得られないことが有る。

【0023】

また、本発明のプライマー組成物中には、必要に応じて、一般的に付加型硬化性組成物の保存安定性改良剤として一般に知られているものを使用することが出来る。この保存安定性改良剤としては、具体的には、脂肪族不飽和結合を含有する化合物、有機リン化合物、有機硫黄化合物、窒素含有化合物、スズ系化合物、有機過酸化物等を好適に用いることができる。さらに具体的には、2-ベンゾチアゾリルサルファイド、ベンゾチアゾール、チアゾール、ジメチルアセチレンダイカルボキシレート、ジエチルアセチレンダイカルボキシレート、BHT、ブチルヒドロキシアニソール、ビタミンE、2-(4-モルフォジニルジチオ)ベンゾチアゾール、3-メチル-1-ブテン-3-オール、アセチレン性不飽和基含有オルガノシロキサン、アセチレンアルコール、3-メチル-1-ブチル-3-オール、ジアリルフマレート、ジアリルマレート、ジエチルフマレート、ジエチルマレート、ジメチルマレート、2-ペンテンニトリル、2,3-ジクロロプロペン等が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

【0024】

またさらに、本発明のプライマー組成物には、必要に応じてその他の充填剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、界面活性剤等を適宜添加することができる。この充填剤の具体例としては、例えばシリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、酸化チタン、亜鉛華、硫酸バリウム、クレイ、タルク等の無機化合物やポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアクリル酸エステル等の有機フィラー等が挙げられる。

【0025】

本発明のプライマー組成物は、シーリング材、ガスケット材料、接着剤、封止材料・ポッティング材や各種コーティング材、防振材料等、低透湿性、低吸湿性

、低気体透過性、耐熱性、耐候性、電気絶縁性、振動吸収性を活かした幅広い応用分野への使用が期待できる。具体的な用途に、特に制限はないが、たとえば、コンデンサーやリチウム系電池、燃料電池、バッテリー、化学プラント、エンジン、燃料タンク等に用いるガスケットシール材料や、建築用シール、屋上防水や太陽電池封止等屋外使用部材向けのガスケット材料、パイプ、電気回路封止用ボックス、工業用缶や食品用缶やビン等の蓋用やインクカートリッジ等高性能インク材向け等に用いるパッキング、電子回路の表面保護用コート、ICカード等カード材料、燃料電池等耐薬品性が必要なアルミ製のパッキング材料用の表面コーティング材料、遮音性、防振用シート材料、機械や電気機器用ロール材料、水素、酸素等気体が通過するパイプやジョイント部向けのシール材料等が例示される。

【 0 0 2 6 】

以下に、実施例に基づき本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら制限を受けるものではない。

【 0 0 2 7 】

【実施例】

実施例 1 ～ 3、比較例は表 1 に示す配合比により配合し、プライマー組成物を調整した。

プライマー調整方法としては、特開昭 6 3 - 1 0 5 0 0 5 号公報により合成した (A) 成分である分子量約 1 0 0 0 0 のアリル基末端ポリイソブチレン (鐘淵化学工業 (株) 製、EP 4 0 0 A) をヘキサンに溶解させた後、これに (B) 成分であるシランカップリング剤として 3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン及び (C) 成分である多価アルコキシシランの縮合体としてエチルシリケート 4 0 (日本コルコート社製) 及び (D) 成分としてチタン酸テトラ n - ブチル及び (E) 成分として白金ビニルシロキサン錯体触媒 ($8.3 \times 10^{-5} \text{ mmol} / \mu\text{l}$ 、3 wt % キシレン溶液) を混合した。

【 0 0 2 8 】

一方、以下の方法により、付加反応型ポリイソブチレン系硬化性組成物を作製

し、この組成物を用いて接着性試験を行った。

(A) 成分である分子量約 1 0 0 0 0 のアリル基末端ポリイソブチレン (鐘淵化学工業 (株) 製、EP 4 0 0 A) 1 0 0 g 及び (B) 成分である α -メチルスチレン変性メチルヒドロジェンポリシロキサン (鐘淵化学工業 (株) 製、CR 1 0 0) を 5 g 混合し、さらに可塑剤として PAO 5 0 0 4 (出光石油化学製) を 3 0 g、酸化防止剤として MARKAO-50 (アデカアーガス (株) 製) を 1 g、充填剤としてニップシール SS-50A (日本シリカ製) 2 6 g を手混ぜで十分混合した後、3 本ペイントロールで 3 回混練した。この配合物に、白金ビニルシロキサン錯体触媒 ($8.3 \times 10^{-5} \text{ mmol} / \mu\text{l}$ 、3 wt % キシレン溶液) を 5 5.9 μL 、ジメチルマレート (和光純薬製) 2 5.1 μL を加えて、手混ぜ混合し、付加反応型ポリイソブチレン系硬化性組成物を作成した。

【 0 0 2 9 】

引張り接着性試験方法としては、SUS 3 0 4 及びアルミニウム上にプライマー組成物を 1 回塗布した後、1 1 0 $^{\circ}\text{C} \times 3 0$ 分で皮膜形成をおこなった。このプライマー層上に、上記硬化性組成物を約 3 mm の厚さで塗布し、6 0 $^{\circ}\text{C} \times 4 0$ 分で硬化させた。硬化後、接着面をカッターナイフで切りこみながら手剥離試験をおこなった。剥離された基材の表面を観察し、接着が凝集破壊か界面破壊であるか確認した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 3 0 】

【表 1】

表 1

	プライマー配合組成	実施例 1	実施例 2	比較例
(A)	EP400A	10	10	
(B)	3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン ビニルトリメトキシシラン	1 0.5	2 1	1 0.5
(C)	3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	0.5	1	0.5
(D)	エチルシリケート40	2	4	2
(E)	チタン酸テトラ- η -ブチル 白金ビニルシロキサン錯体触媒 ヘキサン	2 10 100	4 10 100	2 10 100
	接着性結果			
	AL	CF100	CF100	AF100
	SUS304	CF100	CF100	AF100

CF100は凝集破壊率が100%、AF100は界面破壊率が100%であることを示す。

【 0 0 3 1 】

【発明の効果】

本発明は、実施例から明らかなように、有機重合体を用いた付加型硬化系の各種基材に対する接着性を著しく改善することが出来る。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来の有機重合体を主成分に用いた付加型硬化系の硬化性組成物は各種基材への接着性を確保するのが困難であった。

【解決手段】

(A) 1分子中に少なくとも1つのアルケニル基を有する飽和炭化水素系重合体

(B) シランカップリング剤

(C) 多価アルコキシシラン及び／又はその縮合体

(D) 有機アルミニウム化合物及び／又は有機チタン化合物

(E) ヒドロシリル化触媒

を必須成分とするプライマー組成物を用いることにより、各種基材に対する接着性を確保できることを見出した。

【選択図】 なし。

特 2 0 0 0 - 1 4 4 3 3 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 0 9 4 1]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 7 日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号
氏 名	鐘淵化学工業株式会社



#5

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 5月29日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-157818

出 願 人

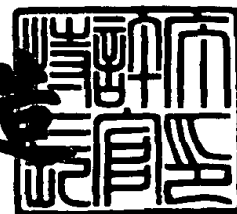
Applicant(s):

鐘淵化学工業株式会社

2001年 5月30日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3046313

【書類名】 特許願

【整理番号】 TKS-4205

【提出日】 平成12年 5月29日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 23/26
C09J123/26

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府豊中市上新田 1 - 2 5 - H - 1 0 0 6

【氏名】 山中 祥道

【特許出願人】

【識別番号】 000000941

【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

【代表者】 武田 正利

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005027

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 プライマー組成物および接着方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記の成分 (A)、(B)、(C)、(D) および (E) からなるプライマー組成物；

(A) 主鎖が実質的にビニル系共重合体鎖からなり、主鎖末端および／または側鎖に、ケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基を有しシロキサン結合を形成することにより架橋し得るケイ素含有基を含有するビニル系共重合体

(B) シランカップリング剤

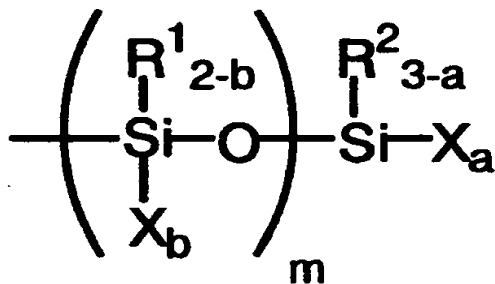
(C) 多価アルコキシシランおよび／またはその縮合体

(D) 有機アルミニウム化合物および／または有機チタン酸エステル

(E) ヒドロシリル化触媒

【請求項 2】 (A) 成分のビニル系共重合体が、数平均分子量が 5 0 0 ～ 5 0 0 0 の範囲内にあり、主鎖の末端および／または側鎖の末端に、一般式 (1)

【化 1】



(式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、炭素数 1 ～ 2 0 のアルキル基、炭素数 6 ～ 2 0 のアリール基、炭素数 7 ～ 2 0 のアラルキル基または $(R')_3SiO -$ (R' は、それぞれ独立に、炭素数 1 ～ 2 0 の置換あるいは非置換の炭化水素基である) で示されるトリオルガノシロキシ基である。また、X は、それぞれ独立に、水酸基または加水分解性基である。さらに、a は 0、1、2、3 のいずれかであり、b は 0、1、2 のいずれかであり、a と b とが同時に 0 になること

はない。また、 m は0または1～19の整数である)

で表される加水分解性シリル基を含有することを特徴とする請求項1記載のプライマー組成物。

【請求項3】 (F)成分として、1分子中に少なくとも1つのアルケニル基を有する飽和炭化水素系重合体をさらに含有する請求項1または2記載のプライマー組成物。

【請求項4】 (F)成分の飽和炭化水素系重合体が、数平均分子量が500～50000の範囲内にあり、主鎖の末端および／または側鎖の末端に少なくとも1つアルケニル基を含有するポリイソブチレン系重合体であることを特徴とする請求項1、2または3記載のプライマー組成物。

【請求項5】 接着する基材の一方又は両方が、分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有する有機重合体を含有する硬化性組成物であることを特徴とする、請求項1、2または3記載のプライマー組成物を用いた接着方法。

【請求項6】 請求項1記載のプライマー組成物を基材上に塗布した後、該塗布面に、分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有する有機重合体を分子中に1、2個以上のケイ素原子に結合する水素原子を有する硬化剤で架橋する硬化性組成物を接着させることを特徴とする該付加型硬化性組成物の基材への接着方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、付加反応型飽和炭化水素系重合体と各種基材を良好に接着するのに有効なプライマー組成物に関する。

【0002】

【従来技術】

分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有する有機重合体を分子中に1、2個以上のケイ素原子に結合する水素原子を有する硬化剤で架橋する硬化性組成物（以下、付加型硬化性組成物ともいう）が、特開平2-75644号、特開平3-181565号公報等の開示されている。この組成物の硬化物は、優れた耐候性、耐熱性、低透湿性等を有しており、幅広い用途への利用が期待されている。

【 0 0 0 3 】

特に、コーティング及びディッピング材や各種材料のシール材用途として、有機重合体を成分とした付加型硬化性組成物を用いる場合には各種基材への接着性が要求されてくる。これまでの付加型硬化性組成物の接着性付与技術としては、特開平 4 - 1 8 5 6 8 7 号公報にシランカップリング剤を添加する方法、特開平 0 8 - 1 3 4 1 6 5 号公報に、窒素原子を含有するエポキシ系化合物とシランカップリング剤を添加する方法、特開平 0 8 - 1 3 4 1 6 5 号公報にイソシアネート含有化合物とシランカップリング剤を添加する方法、特開平 0 9 - 3 1 6 2 9 3 号および特開平 1 0 - 2 0 4 2 2 2 公報に、付加反応型有機系重合体組成物にシランカップリング剤とアルコキシシラン縮合物と有機アルミニウム及び／または有機チタン化合物を添加する方法が開示されている。しかしこれらの方法は、接着可能となる基材が限られており、多くの用途に付加型硬化性組成物を適応するのが困難であった。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、分子中に少なくとも 1 個のアルケニル基を有する有機重合体を分子中に 1. 2 個以上のケイ素原子に結合する水素原子を有する硬化剤で架橋する硬化性組成物と各種基材を良好に接着するのに有効なプライマー組成物を提供することである。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、接着性改良剤を配合する従来の技術とは異なった発想から、プライマー組成物を用いることによって、分子中に少なくとも 1 個のアルケニル基を有する有機重合体を分子中に 1. 2 個以上のケイ素原子に結合する水素原子を有する硬化剤で架橋する硬化性組成物を各種基材に接着できることを見出した。すなわち、本発明は、下記の成分 (A)、(B)、(C)、(D) および (E) からなるプライマー組成物に関する。

(A) 主鎖が実質的にビニル系共重合体鎖からなり、主鎖末端および／または側鎖に、ケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基を有しシロキサン結合を

形成することにより架橋し得るケイ素含有基を含有するビニル系共重合体

(B) シランカップリング剤

(C) 多価アルコキシシランおよび／またはその縮合体

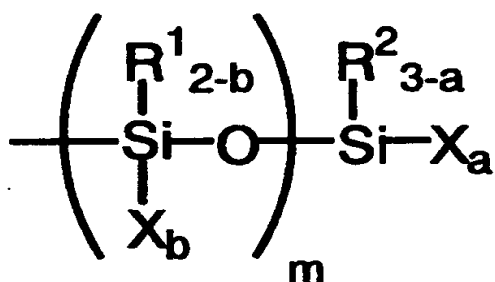
(D) 有機アルミニウム化合物および／または有機チタン酸エステル

(E) ヒドロシリル化触媒

また、本発明においては、(A) 成分のビニル系共重合体が、数平均分子量が 500～50000 の範囲内にあり、主鎖の末端および／または側鎖の末端に、一般式 (1)、

【0006】

【化 2】



(式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 6～20 のアリール基、炭素数 7～20 のアラルキル基または $(R')_3Si-O-$ (R' は、それぞれ独立に、炭素数 1～20 の置換あるいは非置換の炭化水素基である) で示されるトリオルガノシロキシ基である。また、 X は、それぞれ独立に、水酸基または加水分解性基である。さらに、 a は 0、1、2、3 のいずれかであり、 b は 0、1、2 のいずれかであり、 a と b とが同時に 0 になることはない。また、 m は 0 または 1～19 の整数である)

で表される加水分解性シリル基を含有することが好ましい。

【0007】

また、本発明において (F) 成分として、1 分子中に少なくとも 1 つのアルケニル基を有する飽和炭化水素系重合体をさらに含有することが好ましく、さらに、飽和炭化水素系重合体が、数平均分子量が 500～50000 の範囲内にあり

、主鎖の末端および／または側鎖の末端に少なくとも1つアルケニル基を含有するポリイソブチレン系重合体であることが好ましい。

【0008】

さらに、本発明において、従来接着性が不足していた基材に対して、上記プライマー組成物を基材上に塗布した後、該塗布面に、分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有する有機重合体を分子中に1、2個以上のケイ素原子に結合する水素原子を有する硬化剤で架橋する硬化性組成物を接着させる方法を見出した。

【0009】

また、本発明は、接着する基材の一方又は両方が、分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有する有機重合体を含有する硬化性組成物であることを特徴とする、上記プライマー組成物を用いた接着方法に関する。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明に用いられる（A）成分の反応性ケイ素基を有するビニル系共重合体（以下、シリル基含有ビニル系重合体という）は、本発明の最大の特徴となる成分である。

【0011】

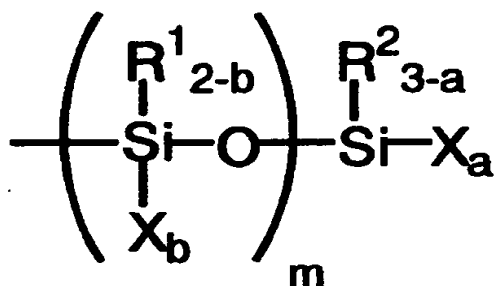
前記シリル基含有ビニル系重合体の主鎖が実質的にビニル系重合体鎖からなるとは、主鎖にウレタン結合やシロキサン結合などからなるセグメントのように、ビニル系単量体単位からなるセグメント以外のセグメントが、シリル基含有ビニル系重合体にビニル系重合体としての特性を実質的に損わない範囲で含有されていてもよいという意味であり、一般に主鎖を構成する原子の50原子%程度以下の範囲でビニル系単量体単位からなるセグメント以外のセグメントが含まれていてもビニル系重合体としての特性が実質的に損われることはない。このように主鎖が実質的にビニル系重合体からなるため、耐久性、耐薬品性などに優れるプライマーとなる。

【0012】

反応性ケイ素基としては、一般式（1）、

【0013】

【化 3】



(式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基または $(R')_3\text{SiO}$ —(R' は、それぞれ独立に、炭素数1～20の置換あるいは非置換の炭化水素基である)

で示されるトリオルガノシロキシ基である。また、 X は、それぞれ独立に、水酸基または加水分解性基である。さらに、 a は0、1、2、3のいずれかであり、 b は0、1、2のいずれかであり、 a と b とが同時に0になることはない。また、 m は0または1～19の整数である)

で表される基があげられる。

【0014】

加水分解性基としては、たとえば、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基などの一般に使用されている基があげられる。

【0015】

これらのうちでは、アルコキシ基、アミド基、アミノオキシ基が好ましいが、加水分解性がマイルドで取り扱い易いという点から、アルコキシ基がとくに好ましい。

【0016】

加水分解性基や水酸基は、1個のケイ素原子に1～3個の範囲で結合することができ、 $(a + \sum b)$ は1～5個の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が反応性ケイ素基中に2個以上結合する場合には、それらは同じであってもよいし、

異なってもよい。

【0017】

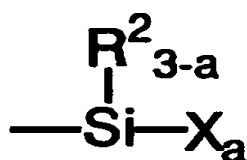
反応性ケイ素基を形成するケイ素原子は1個以上であるが、シロキサン結合などにより連結されたケイ素原子の場合には、20個以下であることが好ましい。

【0018】

とくに、一般式(2)

【0019】

【化4】



(式中、 R^2 、 X 、 a は前記と同じ)

で表される反応性ケイ素基が、入手が容易であるので好ましい。

【0020】

また、前記シリル基含有ビニル系重合体の主鎖末端および／または側鎖に加水分解性シリル基を1分子中に少なくとも1個有するとは、該重合体の主鎖の末端や側鎖に1分子当たり少なくとも1個、好ましくは2個以上の加水分解性シリル基を有するということである。1分子当たり少なくとも1個の加水分解性シリル基を有するため、水分の存在下で高分子量化またはゲル化し、化学的に安定なシロキサン結合を生成して塗膜の耐薬品性などを向上させる。また、加水分解性シリル基は無機質基材への親和性がよく、かつ水分の存在によって架橋反応をおこすので塗膜は無機質の基材に対しても密着性がよいという効果がえられる。

【0021】

前記シリル基含有ビニル系重合体の数平均分子量は500～50,000程度であるのが好ましく、とくに1,000～20,000程度のものが取扱いやすいなどの点から好ましい。

【0022】

また、該重合体のガラス転移点(T_g)などにもとくに限定はないが、たとえ

ばT_gが10℃以下というように低くなると重合体が低収縮性であるという特徴が生じ、T_gが30℃以上というように高くなると耐薬品性、耐水性、基材の補強性が向上するという特徴が生じる。

【0023】

前記のごときシリル基含有ビニル系重合体を製造する方法には種々の方法がある。たとえば、(i) ビニル系モノマーと加水分解性シリル基含有モノマー（以下、シリル基含有モノマーという）との共重合により製造する方法、(ii) ビニル系モノマーと反応性官能基（以下、X基という）含有モノマー〔例えばアクリル酸〕とを共重合させ、その後生成した共重合体を反応性ケイ素基及びX基と反応し得る官能基を有する化合物〔例えばイソシアネート基と-Si(OC₂H₅)₃）基を有する化合物〕と反応させる方法、等が挙げられる。

【0024】

前記ビニル系モノマーにはとくに限定はないが、その具体例としては、たとえばメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、ペンタフルオロプロピル（メタ）アクリレート、ポリカルボン酸（マレイン酸、フマル酸、イタコン酸など）と炭素数1～20の直鎖または分岐のアルコールとのジエステルまたはハーフエステルなどの不飽和カルボン酸のエステル；スチレン、α-メチルスチレン、クロロスチレン、スチレンスルホン酸、4-ヒドロキシスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族炭化水素系ビニル化合物；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ジアリルフタレートなどのビニルエステルやアリル化合物；（メタ）アクリロニトリルなどのニトリル基含有ビニル化合物；グリシジル（メタ）アクリレートなどのエポキシ基含有ビニル化合物；ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ビニルピリジン、アミノエチルビニルエーテルなどのアミノ基含有ビニル化合物；（メタ）アクリルアミド、イタコン酸ジアミド、α-エチルアクリルアミド、メタ

クリルアミド、クロトンアミド、マレイン酸ジアミド、フマル酸ジアミド、N-ビニルピロリドン、N-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジメチルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、アクリロイルモルホリンなどのアミド基含有ビニル化合物；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、アロニクス5700（東亜合成化学工業（株）製）、Placcel FA-1、Placcel FA-4、Placcel FM-1、Placcel FM-4（ダイセル化学工業（株）製）などの水酸基含有ビニル化合物；（メタ）アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、それらの塩（アルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩など）、無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸、酸無水物またはその塩；ビニルメチルエーテル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、クロロプレン、プロピレン、ブタジエン、イソプレン、マレイミド、N-ビニルイミダゾール、ビニルスルホン酸などのその他のビニル化合物などがあげられる。これらの内、ラウリル（メタ）アクリレートやステアリル（メタ）アクリレート等の炭素数10以上のアルキル（メタ）アクリレートは、飽和炭化水素系重合体を含有する極性の低い硬化性組成物とも馴染みが良い被膜を形成する為より好ましい。

【0025】

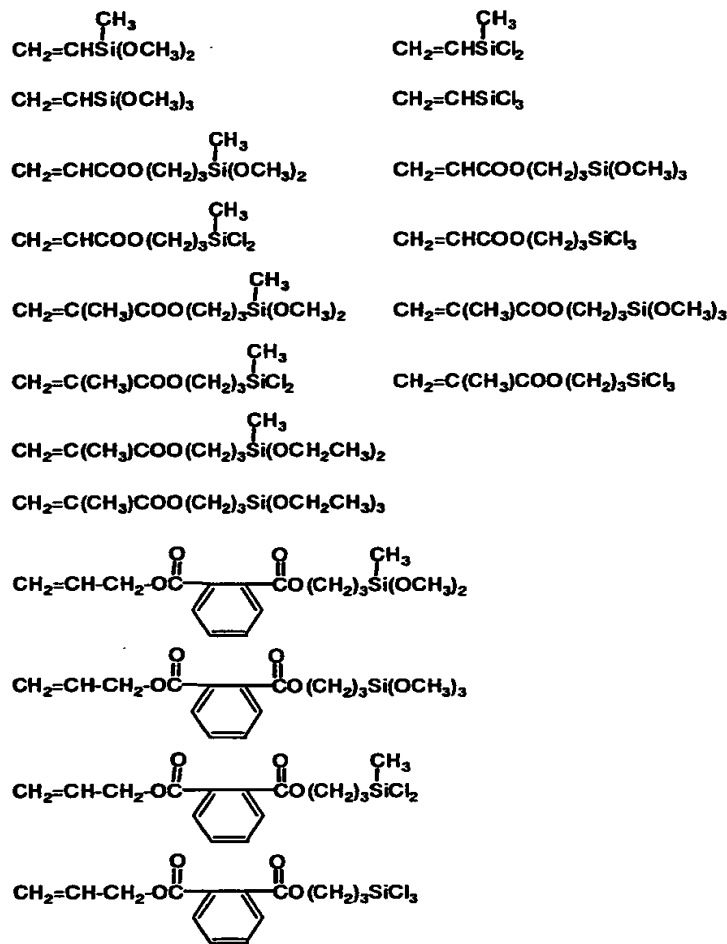
たとえばシリル基含有ビニル系重合体としてT_gが10℃以下というように低いT_gのものを製造する場合には、ビニル系モノマーとしてブチルアクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレートなどのようにそのホモポリマーのT_gが低いビニルモノマーを多く使用すればよく、またT_gが30℃以上というように高いT_gのものを製造する場合には、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、スチレンなどのようにそのホモポリマーのT_gが高いビニルモノマーを多く使用すればよい。

【0026】

また、前記シリル基含有モノマーにもとくに限定はないが、その具体例としては、たとえば

【0027】

【化 5】



などがあげられる。

【0028】

前記シリル基含有モノマーとビニル系モノマーとからシリル基含有ビニル系重合体を製造する方法にはとくに限定はなく、たとえば特開昭54-36395号公報、同57-36109号公報、同58-157810号公報に示される方法などにしたがって製造しうるが、2, 2'-アソビスイソブチロニトリルや2, 2'-アソビス(2-メチルブチロニトリル)などのアソ系ラジカル開始剤を用いた溶液重合が開始剤の取扱いが容易であり、また重合反応生成混合物がそのまま利用できるという点から最も好ましい。

【0029】

前記製造に際し、必要に応じてn-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメル

カブタン、*n*-ブチルメルカブタン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{S}-\text{S}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{S}_8-\text{S}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ などの連鎖移動剤を用いて分子量を調節することができる。

【0030】

とくに加水分解性シリル基を分子中に有する連鎖移動剤、たとえば γ -メルカプトプロピルトリメトキシシランを用いればシリル基含有ビニル系重合体の末端に加水分解性シリル基を導入することができる。

【0031】

重合溶剤としては、炭化水素類（トルエン、キシレン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサンなど）、酢酸エステル類（酢酸エチル、酢酸ブチルなど）、アルコール類（メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノールなど）、エーテル類（エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテートなど）、ケトン類（メチルエチルケトン、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン、ジアセトンアルコール、メチルイソブチルケトン、アセトンなど）のごとき非反応性の溶剤であればとくに限定はなく使用しうる。

【0032】

本発明のプライマー組成物中のシリル基含有ビニル系重合体の含有率は1%以上が好ましく、3%以上がより好ましく、5%以上がとくに好ましい。前記シリル基含有ビニル系重合体は、1種類のみで使用してもよいし、2種類以上混合使用してもよい。

【0033】

本発明に用いる（B）成分のシランカップリング剤としては、分子中にエポキシ基、メタクリル基、アクリル基、イソシアネート基、イソシアヌレート基、ビニル基、カルバメート基から選ばれる少なくとも1個の官能基と、ケイ素原子結合アルコキシ基を有するシランカップリング剤が好ましい。前記官能基については、中でも、硬化性及び接着性の点から、分子中にエポキシ基、メタクリル基、アクリル基が特に好ましい。具体的に例示すると、エポキシ官能基とケイ素原子

結合アルコキシ基を有する有機ケイ素化合物としては3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシランが挙げられる。また、メタクリル基あるいはアクリル基とケイ素原子結合アルコキシ基を有する有機ケイ素化合物としては3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、アクリロキシメチルトリメトキシシラン、アクリロキシメチルトリエトキシシランが挙げられる。

【0034】

また、本発明の(C)成分である多価アルコキシシランとしては、ケイ素上の置換基としてアルキル基およびアルコキシ基より選択される基のみを有する化合物であるが、本発明においては、その部分加水分解物、またはその部分加水分解物がさらに脱水縮合(シラノール縮合)したものも含む。(C)成分の多価アルコキシシランとしては、具体的にはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ(n-プロピルオキシ)シラン、テトラ(n-ブトキシ)シランなどのテトラアルコキシシラン及びその縮合体またはメチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシランなどのトリアルコキシシラン及びその縮合体が挙げられる。

【0035】

また、本発明の(D)成分である縮合触媒としては有機アルミニウム化合物や有機チタン化合物が挙げられる。有機アルミニウム化合物としては、アルコキシシリル基の加水分解縮合反応の有用な触媒とされるキレート有機化合物が好ましい。具体例としては、アルミニウムアセチルアセトネート等が挙げられる。有機チタン化合物としては、アルコキシシリル基の加水分解縮合反応の有用な触媒とされるTi-O-C結合を有する有機チタン化合物が好ましい。具体例としては、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン等のテトラアルコキシチタンのほか、オキシ酢酸やエチレングリコール等の残基を有するものなど一般的

なチタネートカップリング剤を使用することができる。

【0036】

本発明の(E)成分であるヒドロシリル化触媒については、特に制限はなく、任意のものが使用できる。

【0037】

具体的に例示すれば、塩化白金酸、白金の単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に固体白金を担持させたもの；白金-ビニルシロキサン錯体（例えば、 $Pt_n(ViMe_2SiOSiMe_2Vi)_n$ 、 $Pt[(MeViSiO)_4]_m$ ）；白金-ホスフィン錯体（例えば、 $Pt(PPh_3)_4$ 、 $Pt(PBu_3)_4$ ）；白金-ホスファイト錯体（例えば、 $Pt[P(OPh)_3]_4$ 、 $Pt[P(OBu)_3]_4$ （式中、Meはメチル基、Buはブチル基、Viはビニル基、Phはフェニル基を表し、n、mは整数を表す）、 $Pt(acac)_2$ 、また、Ashbyらの米国特許第3159601及び3159662号明細書中に記載された白金-炭化水素複合体、並びにLamoreauxらの米国特許第3220972号明細書中に記載された白金アルコラート触媒も挙げられる。

【0038】

また、白金化合物以外の触媒の例としては、 $RhCl(PPh_3)_3$ 、 $RhCl_3$ 、 Rh/Al_2O_3 、 $RuCl_3$ 、 $IrCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ 、 $NiCl_2$ 、 $TiCl_4$ 、等が挙げられる。これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用しても構わない。触媒活性の点から塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-ビニルシロキサン錯体、 $Pt(acac)_2$ 等が好ましい。

【0039】

本発明に用いる(F)成分は、分子中に少なくともヒドロシリル化反応可能な1個のアルケニル基を有する飽和炭化水素系重合体である。また、ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基とは、ヒドロシリル化反応に対して活性のある炭素-炭素2重結合を含む基であれば特に制限されるものではない。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、メチルビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等の脂肪族不飽和炭化水素基、シクロプロペニル基、シ

クロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の環式不飽和炭化水素基が挙げられる。本発明においては、(F)成分は、1分子中にアルケニル基を1～10個有していることが望ましい。

(F)成分である飽和炭化水素系重合体の骨格をなす重合体は、

(1) エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレンなどのような炭素数1～6のオレフィン系化合物を主モノマーとして重合させる、

(2) ブタジエン、イソプレンなどのようなジエン系化合物を単独重合させたり、上記オレフィン系化合物とジエン系化合物とを共重合させたりした後水素添加する、

などの方法により得ることができるが、末端に官能基を導入しやすい、分子量制御しやすい、末端官能基の数を多くすることができるなどの点から、イソブチレン系重合体や水添ポリブタジエン系重合体あるいは水添ポリイソプレン系重合体であるのが望ましい。

【0040】

前記イソブチレン系重合体は、単量体単位のすべてがイソブチレン単位から形成されていてもよく、イソブチレンと共重合性を有する単量体単位をイソブチレン系重合体中の好ましくは50%（重量%、以下同様）以下、更に好ましくは30%以下、特に好ましくは20%以下の範囲で含有してもよい。

【0041】

このような単量体成分としては、例えば炭素数4～12のオレフィン、ビニルエーテル、芳香族ビニル化合物、ビニルシラン類、アリルシラン類等が挙げられる。このような共重合体成分の具体例としては、例えば1-ブテン、2-ブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ヘキセン、ビニルシクロヘキサン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、スチレン、 α -メチルスチレン、ジメチルスチレン、p-tert-ブトキシスチレン、p-ヘキセニルオキシスチレン、p-アリロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、 β -ピネン、インデン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジメチルシラン、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テト

ラメチルジシロキサン、トリビニルメチルシラン、テトラビニルシラン、アリルジメチルメトキシシラン、アリルトリメチルシラン、ジアリルジメトキシシラン、ジアリルジメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

【 0 0 4 2 】

前記水添ポリブタジエン系重合体や他の飽和炭化水素系重合体においても、上記イソブチレン系重合体の場合と同様に、主成分となる単量体単位他に、他の単量体単位を含有させてもよい。

【 0 0 4 3 】

また、本発明中（F）成分として用いる飽和炭化水素系重合体には、本発明の目的が達成される範囲でブタジエン、イソブレンのようなポリエン化合物のごとき重合後2重結合の残るような単量体単位を少量、好ましくは10%以下の範囲で含有させてもよい。

【 0 0 4 4 】

前記飽和炭化水素系重合体、好ましくはイソブチレン系重合体、水添ポリイソブレンまたは水添ポリブタジエン系重合体の数平均分子量（GPC法、ポリスチレン換算）は100000以下、更には500～100000程度であるのが好ましく、特に1000～40000程度の液状物、流動性を有するものであるのが取り扱いやすさなどの点から好ましい。

【 0 0 4 5 】

また、本発明の（F）成分の製造方法としては、特開平3-152164や特開平7-304909各公報に開示されているような水酸基など官能基を有する重合体に不飽和基を有する化合物を反応させ重合体に不飽和基を導入する方法が挙げられる。またハロゲン原子を有する重合体に不飽和基を導入するのにアルケニルフェニルエーテルとフリーデルクラフツ反応を行う方法、ルイス酸存在下アリルトリメチルシランなどと置換反応を行う方法、種々のフェノール類とフリーデルクラフツ反応を行い水酸基を導入した上でさらに前記のアルケニル基導入方法を併用する方法などが上げられる。さらに米国特許第4316973号、特開

昭63-105005号公報、特開平4-288309号公報に開示されているような単量体の重合時に不飽和基を導入する方法も可能である。

【0046】

本発明においては、プライマー組成物をプライマー塗布作業に適した粘度に調節するために溶剤を用いることができる。溶剤は本発明の(A)～(F)成分を溶解するものであれば良く、その種類は特に限定されるものではない。具体例としては、トルエン、キシレン、ヘプタン、ヘキサン、石油系溶媒等の炭化水素系溶剤、トリクロロエチレン等のハロゲン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン等のシリコン系溶剤等が例示される。これらの溶剤は、単独で使用しても良く、2種以上併用してもよい。

この溶剤の配合量は(A)成分のビニル重合体100部に対して10～10000部程度が好ましく、100～5000部が更に好ましい。溶剤の配合量がこの範囲を下回るとプライマー組成物の粘度が高くなりするためから作業性の点から好ましくない。溶剤の配合量がこの範囲を上回ると十分な接着性が得られないことが有る。

【0047】

また、一般的に知られている保存改良剤を必要に応じて使用することが出来る。この保存安定性改良剤としては、具体的には、脂肪族不飽和結合を含有する化合物、有機リン化合物、有機硫黄化合物、窒素含有化合物、スズ系化合物、有機過酸化物等を好適に用いることができる。さらに具体的には、2-ベンゾチアゾリルサルファイド、ベンゾチアゾール、チアゾール、ジメチルアセチレンダイカルボキシレート、ジエチルアセチレンダイカルボキシレート、BHT、ブチルヒドロキシアニソール、ビタミンE、2-(4-モルフォジニルジチオ)ベンゾチアゾール、3-メチル-1-ブテン-3-オール、アセチレン性不飽和基含有オルガノシロキサン、アセチレンアルコール、3-メチル-1-ブチル-3-オール、ジアリルフマレート、ジアリルマレート、ジエチルフマレート、ジエチルマレート、ジメチルマレート、2-ペンテンニトリル、2,3-ジクロロプロペン

等が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

【 0 0 4 8 】

またさらに、本発明のプライマー組成物には、必要に応じてその他の充填剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、界面活性剤等を適宜添加することができる。この充填剤の具体例としては、例えばシリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、酸化チタン、亜鉛華、硫酸バリウム、クレイ、タルク等の無機化合物やポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアクリル酸エステル等の有機フィラー等が挙げられる。

【 0 0 4 9 】

本発明のプライマー組成物は、シーリング材、ガスケット材料、接着剤、封止材料・ポッティング材や各種コーティング材、防振材料等、低透湿性、低吸湿性、低気体透過性、耐熱性、耐候性、電気絶縁性、振動吸収性を活かした幅広い応用分野への使用が期待できる。具体的な用途に、特に制限はないが、たとえば、コンデンサーやリチウム系電池、燃料電池、バッテリー、化学プラント、エンジン、燃料タンク等に用いるガスケットシール材料や、建築用シール、屋上防水や太陽電池封止等屋外使用部材向けのガスケット材料、パイプ、電気回路封止用ボックス、工業用缶や食品用缶やビン等の蓋用やインクカートリッジ等高性能インク材向け等に用いるパッキング、電子回路の表面保護用コート、ICカード等カード材料、燃料電池等耐薬品性が必要なアルミ製のパッキング材料用の表面コーティング材料、遮音性、防振用シート材料、機械や電気機器用ロール材料、水素、酸素等気体が通過するパイプやジョイント部向けのシール材料等が例示される。

【 0 0 5 0 】

【実施例】

以下に、実施例に基づき本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら制限を受けるものではない。

（製造例）

攪拌装置、温度計、チッ素導入管、滴下ロート、冷却管を備えた反応器にトルエン 50 g を仕込み、110℃に加熱した。そののち、メタクリル酸ステアリル 30 g、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 70 g、2, 2'-ア

ゾビス（２－メチルブチロニトリル）０．５ｇ、トルエン５０ｇを溶かした溶液を、反応器に３時間かけて連続添加した。モノマー添加終了後、さらに２時間重合を行ない、固形分濃度５０重量％で、GPC（ポリスチレン換算）による数平均分子量（ M_n ）が１５，０００のシリル基含有ビニル系重合体の溶液をえた。

（実施例および比較例）

実施例１～５、比較例は表に示す配合比により配合し、プライマー組成物を調整した。

プライマー調整方法としては、製造例で合成した（Ａ）成分であるビニル系重合体に（Ｂ）成分であるシランカップリング剤として３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン及び（Ｃ）成分である多価アルコキシシランの縮合体としてエチルシリケート４０（日本コルコート社製）及び（Ｄ）成分としてチタン酸テトラ－*n*－ブチル及び（Ｅ）成分として白金ビニルシロキサン錯体触媒（ $8.3 \times 10^{-5} \text{ mmol} / \mu\text{L}$ 、３ｗｔ％キシレン溶液）を混合し、溶媒を加えた。さらに（Ｆ）成分を添加する場合には、（Ｆ）成分をヘキサンに溶解して添加した。一方、以下の方法により、付加反応型ポリイソブチレン系硬化性組成物を作製し、この組成物を用いて接着性試験を行った。

（Ｆ）成分である分子量約１００００のアリル基末端ポリイソブチレン（鐘淵化学工業（株）製、EP400A）１００ｇ及び硬化剤として α -メチルスチレン変性メチルヒドロジェンポリシロキサン（鐘淵化学工業（株）製、CR100）を５ｇ混合し、さらに可塑剤としてPAO5010（出光石油化学製）を３０ｇ、酸化防止剤としてMARKAO-50（アデカアーガス（株）製）を１ｇ、充填剤としてニップシールSS-50A（日本シリカ製）２６ｇを手混ぜで十分混合した後、３本ペイントロールで３回混練した。この配合物に、白金ビニルシロキサン錯体触媒（ $8.3 \times 10^{-5} \text{ mmol} / \mu\text{L}$ 、３ｗｔ％キシレン溶液）を５５．９ μL 、ジメチルマレート（和光純薬製）２５．１ μL を加えて、手混ぜ混合し、付加反応型ポリイソブチレン系硬化性組成物を作成した。

引張り接着性試験方法としては、SUS304及びアルミニウム上にプライマー組成物を１回塗布した後、１１０℃×３０分で皮膜形成をおこなった。このプラ

イマー層上に、上記硬化性組成物を約3 mmの厚さで塗布し、60℃×40分で硬化させた。硬化後、接着面にカッターナイフで切りこみを入れてから、手により、アルミニウムと硬化物との剥離試験をおこなった。剥離された基材の表面を観察し、接着が凝集破壊か界面破壊であるか確認した。結果を表1に示す。

【0 0 5 1】

【表 1】

プライマーの組成 (重量部)		実施例					比較例
		1	2	3	4	5	
(A)	ビニル系重合体*	30	50	70	50	50	
(B)	3-ケラドキッド・ビニル・トリメチルシラン	1	1	1	1	1	1
	ビニルメチルシラン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	3-メタクリルシラン・ビニル・トリメチルシラン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(C)	エポキシ・40	2	2	2	2	2	2
(D)	チタートリブト	2	2	2	2	2	2
(E)	白金・ビニル・トリメチルシラン	10	10	10	10	10	10
(F)	EP400A				5	10	
溶剤	ヘキサン	100	100	100	100	100	100
接着性	SUS304	○	○	○	○	○	×
	7M	○	○	○	○	○	×

(*) : 50重量%トルエン溶液
 接着性の評価 ○ : 凝集破壊、 × : 界面破壊

(*) : 50重量%トルエン溶液
接着性の評価 ○ : 凝集破壊、

××界面破壞

【0052】

【発明の効果】

本発明は、実施例から明らかなように、有機重合体を用いた付加型硬化系の各種基材に対する接着性を著しく改善することが出来る。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来の有機重合体を主成分に用いた付加型硬化系の硬化性組成物は各種基材への接着性を確保するのが困難であった。

【解決手段】

下記の成分（A）、（B）、（C）、（D）および（E）からなるプライマー組成物；

（A）主鎖が実質的にビニル系共重合体鎖からなり、主鎖末端および／または側鎖に、ケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基を有しシロキサン結合を形成することにより架橋し得るケイ素含有基をビニル系共重合体

（B）シランカップリング剤

（C）多価アルコキシシランおよび／またはその縮合体

（D）有機アルミニウム化合物および／または有機チタン酸エステル

（E）ヒドロシリル化触媒

を必須成分とするプライマー組成物を用いることにより、各種基材に対する接着性を確保できることを見出した。

【選択図】 なし。

出 願 人 履 歴 情 報

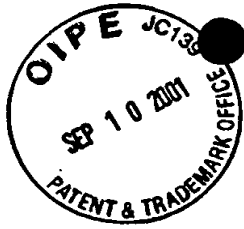
識別番号 [000000941]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

氏 名 鐘淵化学工業株式会社



日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

#5

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年 5月31日

出願番号

Application Number:

特願2000-161417

出願人

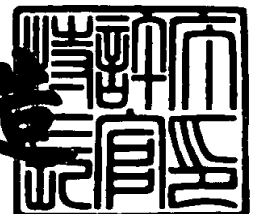
Applicant(s):

鐘淵化学工業株式会社

2001年 5月30日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3046315

【書類名】 特許願

【整理番号】 TKS-4210

【提出日】 平成12年 5月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 23/26
C09J123/26

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府豊中市上新田 1 - 2 5 - H - 1 0 0 6

 【氏名】 山中 祥道

【特許出願人】

 【識別番号】 000000941

 【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

 【代表者】 武田 正利

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 005027

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 付加硬化型飽和炭化水素系重合体組成物の接着方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記の成分 (A)、(B)、(C)、(D) 及び (E) を必須成分としてなるプライマー組成物；

(A) シランカップリング剤

(B) 多価アルコキシシラン及び／又はその縮合体

(C) 有機アルミニウム化合物及び／又は有機チタン化合物

(D) ヒドロシリル化触媒

(E) 有機溶媒

を基材上に塗布した後、該塗布面に、分子中に少なくとも 1 個のアルケニル基を有する飽和炭化水素系重合体を含有する硬化性組成物を接着させることを特徴とする硬化物の基材への接着方法。

【請求項 2】 下記の成分 (A)、(B)、(C)、(D) 及び (E) を必須成分としてなるプライマー組成物；

(A) シランカップリング剤

(B) 多価アルコキシシラン及び／又はその縮合体

(C) 有機アルミニウム化合物及び／又は有機チタン化合物

(D) ヒドロシリル化触媒

(E) 有機溶媒

を基材上に塗布した後、該塗布面に、分子中に少なくとも 1 個のアルケニル基を有する飽和炭化水素系重合体と分子中に 2 個以上のケイ素原子に結合する水素原子を有する硬化剤を含有する硬化性組成物を接着させることを特徴とする付加型硬化物の基材への接着方法。

【請求項 3】 (B) 成分のシランカップリング剤がエポキシ基、ビニル基及び（メタ）アクリロイル基からなる群より選択される 1 種又は 2 種以上の官能基を有するシランカップリング剤である請求項 2 記載の接着方法。

【請求項 4】 上記記載の分子中に少なくとも 1 個のアルケニル基を有する飽和炭化水素系重合体が、主鎖の末端及び／又は側鎖の末端にアルケニル基を有するポ

リイソブチレン系重合体で、数平均分子量が 5 0 0 ~ 5 0 0 0 0 のものである請求項 2 または 3 記載の接着方法。

【請求項 5】 上記記載の硬化剤が分子中に 2 個以上のヒドロシリル基を含有するポリオルガノハイドロジェンポリシロキサンである請求項 2、3 または 4 記載の接着方法。

【請求項 6】 請求項 1、2、3、4 または 5 記載の接着方法により得られる、基材と硬化物が接着したもの。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、飽和炭化水素系重合体の付加型硬化物と各種基材を良好に接着する方法に関するものであり、すなわち本発明は、基材にプライマーを塗布した後に飽和炭化水素系重合体の付加型硬化性組成物を塗布し、硬化させることにより付加型硬化物の接着性を向上する技術に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

分子中に少なくとも 1 個のアルケニル基を有する飽和炭化水素系重合体を、分子中に 2 個以上のケイ素原子に結合する水素原子を有する硬化剤で架橋する硬化性組成物（付加型硬化性組成物ともいう）が、特開平 2 - 7 5 6 4 4 号、特開平 3 - 1 8 1 5 6 5 号公報等の開示されている。この組成物の硬化物（付加型硬化物ともいう）は、優れた耐候性、耐熱性、低透湿性等を有しており、幅広い用途への利用が期待されている。

特に、コーティング及びディッピング材や各種材料のシール材用途として、飽和炭化水素系重合体の付加型硬化性組成物を用いる場合には各種基材への接着性が要求されてくる。飽和炭化水素系重合体の付加型硬化性組成物に接着性を付与する技術としては、付加型硬化性組成物中に、種々の接着性改良剤を配合する技術が開示されている。例えば特開平 4 - 1 8 5 6 8 7 号公報には付加型硬化性組成物にシランカップリング剤を添加する方法、特開平 0 8 - 1 3 4 1 6 5 号公報に、窒素原子を含有するエポキシ系化合物とシランカップリング剤を添加する方法

、特開平 0 8 - 1 3 4 1 6 5 号公報にイソシアネート含有化合物とシランカップリング剤を添加する方法、特開平 0 9 - 3 1 6 2 9 3 号および特開平 1 0 - 2 0 4 2 2 2 公報に、付加型硬化性組成物にシランカップリング剤とアルコキシシラン縮合物と有機アルミニウム及び／又は有機チタン化合物を添加する方法が開示されている。しかしこれらの方法は、接着可能となる基材に限られることがあり、多くのの基材に付加型硬化性組成物を適応するのが困難であった。

【 0 0 0 3 】

また、プライマー組成物を用いた接着方法としては、これまでシリコンゴムについて種々報告されている。特に付加反応によって硬化するシリコンゴム用のプライマー組成物として、アルコキシ基を有する有機ケイ素化合物と、SiH基を有する有機ケイ素化合物とを混合してなる組成物が知られている。（特公昭61-2107号、特公昭61-4865号及び特公昭61-4866号）。しかしながら、飽和炭化水素系重合体の付加型硬化物を基材に接着するプライマーやその接着方法については見出されていなかった。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、分子中に少なくとも 1 個のアルケニル基を有する飽和炭化水素系重合体と分子中に 2 個以上のケイ素原子に結合する水素原子を有する硬化剤を含有する、ヒドロシリル化反応により架橋する硬化性組成物の硬化物と各種基材を良好に接着するのに有効なプライマー組成物、および接着方法を提供することである。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、接着性改良剤を配合する従来技術とは異なった発想から、プライマー組成物を用いることによって、分子中に少なくとも 1 個のアルケニル基を有する飽和炭化水素系重合体と分子中に 2 個以上のケイ素原子に結合する水素原子を有する硬化剤を含有する付加型硬化性組成物および付加型硬化物を各種基材に接着できることを見出した。

【 0 0 0 6 】

すなわち、本発明は、下記の成分（A）、（B）、（C）、（D）及び（E）を必須成分としてなるプライマー組成物；

（A）シランカップリング剤

（B）多価アルコキシシラン及び／又はその縮合体

（C）有機アルミニウム化合物及び／又は有機チタン化合物

（D）ヒドロシリル化触媒

（E）有機溶媒

を基材上に塗布した後、該塗布面に、分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有する飽和炭化水素系重合体と分子中に2個以上のケイ素原子に結合する水素原子を有する硬化剤を含有する硬化性組成物を接着させることを特徴とする付加型硬化物の基材への接着方法に関する。

【 0 0 0 7 】

また、本発明においては、分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有する飽和炭化水素系重合体が、主鎖の末端及び／又は側鎖の末端にアルケニル基を有するポリイソブチレン系重合体で、数平均分子量が500～50000のものであることが好ましい。

【 0 0 0 8 】

また、本発明においては、（B）成分のシランカップリング剤がエポキシ基、ビニル基及び（メタ）アクリロイル基からなる群より選択される1種又は2種以上の官能基を有するシランカップリング剤であることが好ましい。

【 0 0 0 9 】

また本発明は、下記の成分（A）、（B）、（C）、（D）及び（E）を必須成分としてなるプライマー組成物；

（A）シランカップリング剤

（B）多価アルコキシシラン及び／又はその縮合体

（C）有機アルミニウム化合物及び／又は有機チタン化合物

（D）ヒドロシリル化触媒

（E）有機溶媒

を基材上に塗布した後、該塗布面に、分子中に少なくとも1個のアルケニル基を

有する飽和炭化水素系重合体を含有する硬化性組成物を接着させることを特徴とする硬化物の基材への接着方法に関する。

【 0 0 1 0 】

さらに本発明は、上記の接着方法により得られる、基材と硬化物が接着したものにに関する。

【 0 0 1 1 】

【発明の実施の形態】

本発明の接着方法としては、例えば下記の方法を挙げることができる。

①まず基材上に接着する面にプライマー組成物を塗布し、室温～150℃の温度範囲で1分～60分間でプライマーを養生する。

②次にプライマーを塗布した面に、飽和炭化水素系重合体の付加型硬化性組成物を塗布し、この飽和炭化水素系重合体の付加型硬化性組成物の硬化条件で硬化させて接着、硬化させる。

次に本発明の付加型硬化性組成物およびプライマー組成物を詳細に説明する。

【 0 0 1 2 】

本発明に用いる飽和炭化水素系重合体は、分子中にヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を少なくとも1個有する飽和炭化水素系重合体である。また、ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基とは、ヒドロシリル化反応に対して活性のある炭素－炭素2重結合を含む基であれば特に制限されるものではない。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、メチルビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等の脂肪族不飽和炭化水素基、シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の環式不飽和炭化水素基が挙げられる。本発明においては、飽和炭化水素系重合体は、1分子中にアルケニル基を1～10個有していることが望ましい。

飽和炭化水素系重合体の骨格をなす重合体は、

(1) エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレンなどのような炭素数1～6 のオレフィン系化合物を主モノマーとして重合させる、

(2) ブタジエン、イソプレンなどのようなジエン系化合物を単独重合させたり、上記オレフィン系化合物とジエン系化合物とを共重合させたりした後水素添加

する、

などの方法により得ることができるが、末端に官能基を導入しやすい、分子量制御しやすい、末端官能基の数を多くすることができるなどの点から、イソブチレン系重合体や水添ポリブタジエン系重合体あるいは水添ポリイソブレン系重合体であるのが望ましい。

【0013】

前記イソブチレン系重合体は、単量体単位のすべてがイソブチレン単位から形成されていてもよく、イソブチレンと共重合性を有する単量体単位をイソブチレン系重合体中の好ましくは50%（重量%、以下同様）以下、更に好ましくは30%以下、特に好ましくは20%以下の範囲で含有してもよい。

【0014】

このような単量体成分としては、例えば炭素数4～12のオレフィン、ビニルエーテル、芳香族ビニル化合物、ビニルシラン類、アリルシラン類等が挙げられる。このような共重合体成分の具体例としては、例えば1-ブテン、2-ブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ヘキセン、ビニルシクロヘキサン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、スチレン、 α -メチルスチレン、ジメチルスチレン、p-tert-ブトキシスチレン、p-ヘキセニルオキシスチレン、p-アリロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、 β -ピネン、インデン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジメチルシラン、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、トリビニルメチルシラン、テトラビニルシラン、アリルジメチルメトキシシラン、アリルトリメチルシラン、ジアリルジメトキシシラン、ジアリルジメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

【0015】

前記水添ポリブタジエン系重合体や他の飽和炭化水素系重合体においても、上記イソブチレン系重合体の場合と同様に、主成分となる単量体単位の他に、他の

単量体単位を含有させてもよい。

【0016】

また、本発明中飽和炭化水素系重合体には、本発明の目的が達成される範囲でブタジエン、イソプレンのようなポリエン化合物のごとき重合後2重結合の残るような単量体単位を少量、好ましくは10%以下の範囲で含有させてもよい。

【0017】

前記飽和炭化水素系重合体、好ましくはイソブチレン系重合体、水添ポリイソブレンまたは水添ポリブタジエン系重合体の数平均分子量（GPC法、ポリスチレン換算）は100000以下、更には500～100000程度であるのが好ましく、特に1000～40000程度の液状物、流動性を有するものであるのが取り扱いやすさなどの点から好ましい。

また、本発明の飽和炭化水素系重合体のうち、特にポリイソブチレン系重合体の製造方法としては、特開平3-152164や特開平7-304909各公報に開示されているような水酸基など官能基を有する重合体に不飽和基を有する化合物を反応させ重合体に不飽和基を導入する方法が挙げられる。またハロゲン原子を有する重合体に不飽和基を導入するのにアルケニルフェニルエーテルとフリーデルクラフツ反応を行う方法、ルイス酸存在下アリルトリメチルシランなどと置換反応を行う方法、種々のフェノール類とフリーデルクラフツ反応を行い水酸基を導入した上でさらに前記のアルケニル基導入方法を併用する方法などが上げられる。さらに米国特許第4316973号、特開昭63-105005号公報、特開平4-288309号公報に開示されているような単量体の重合時に不飽和基を導入する方法も可能である。

【0018】

本発明の硬化剤としては、分子内に2個以上のヒドロシリル基を含有するものであれば、制限はない。ここで、ヒドロシリル基1個とはSiH基1個をさす。従って、同一Siに水素原子が2個結合している場合はヒドロシリル基2個と計算する。

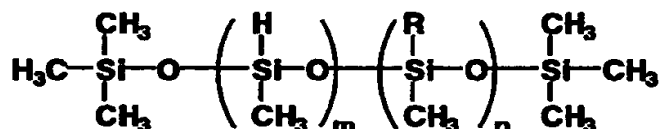
【0019】

硬化剤としては、オルガノハイドロジェンポリシロキサンが好ましいものの一

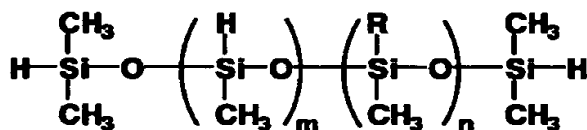
つに挙げられる。ここで言うオルガノハイドロジェンポリシロキサンとは、Si 原子上に炭化水素基あるいは水素原子を有するポリシロキサンを指し、その構造について具体的に示すと、

【0020】

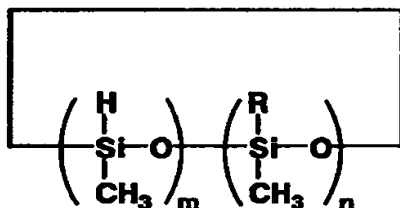
【化1】



$2 \leq m+n \leq 50$ 、 $2 < m$ 、 $0 \leq n$ 、Rとしては主鎖の炭素数が2～20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい



$0 < m+n \leq 50$ 、 $0 < m$ 、 $0 \leq n$ 、Rとしては主鎖の炭素数が2～20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい



$3 \leq m+n \leq 20$ 、 $2 < m+n \leq 19$ 、 $0 \leq n < 18$ 、Rとしては主鎖の炭素数が2～20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい

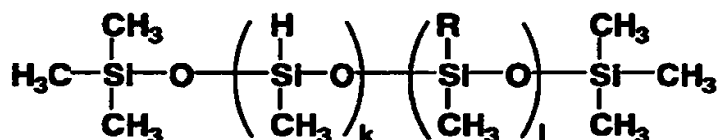
などで示される鎖状、環状のものが挙げられる。

【0021】

上記の各種のヒドロシリル基含有基のうち、本発明の硬化剤であるヒドロシリル基含有硬化剤の飽和炭化水素系重合体に対する相溶性を損なう可能性が少ない点を考慮すれば、特に下記のものが好ましい。

【0022】

【化 2】



2 < k < 10、0 < l < 5、Rは炭素数8以上の炭化水素基

またこれら硬化剤に含まれるヒドロシリル基の個数については少なくとも1分子中に2個あればよいが、2～40個が好ましく、3～30個がより好ましい。本発明の組成物をヒドロシリル化反応により硬化させる場合には、該ヒドロシリル基の個数が2より少ないと、硬化が遅く硬化不良を起こす場合が多い。また、該ヒドロシリル基の個数が40より多くなると、硬化剤の安定性が悪くなり、その上硬化後も多量のヒドロシリル基が硬化物中に残存し、ボイドやクラックの原因となることがある。

【0023】

また、本発明の硬化性組成物において、飽和炭化水素系重合体のアルケニル基と硬化剤中のヒドロシリル基との比率は、通常、モル比で1 : 0.5～1 : 5であり、好ましくは1 : 0.8～1 : 3であり、さらに好ましくは1 : 1～1 : 2.5である。

【0024】

本発明のプライマー組成物に用いる(A)成分のシランカップリング剤としては、分子中にエポキシ基、メタクリル基、アクリル基、イソシアネート基、イソシアヌレート基、ビニル基、カルバメート基からなる群より選択される少なくとも1個の官能基と、ケイ素原子結合アルコキシ基を有するシランカップリング剤が好ましい。前記官能基については、中でも、接着性の点から、分子中にエポキシ基、ビニル基、メタクリル基、アクリル基が特に好ましい。具体的に例示すると、エポキシ官能基とケイ素原子結合アルコキシ基を有する有機ケイ素化合物としては3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシランが挙げられる。また、ビニル基とケイ素原子結合アルコキシ基を有する有機ケ

イ素化合物としては、トリメトキシビニルシラン、トリエトキシビニルシラン等が挙げられる。また、メタクリル基あるいはアクリル基とケイ素原子結合アルコキシ基を有する有機ケイ素化合物としては 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、アクリロキシメチルトリメトキシシラン、アクリロキシメチルトリエトキシシランが挙げられる。

【 0 0 2 5 】

本発明の (B) 成分である多価アルコキシシランとは、ケイ素上の置換基としてアルキル基およびアルコキシ基より選択される基のみを有する化合物であるが、本発明においては、その部分加水分解物、またはその部分加水分解物がさらに脱水縮合 (シラノール縮合) したものも含む。(B) 成分の多価アルコキシシランとしては、具体的にはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ (n-プロピルオキシ) シラン、テトラ (n-ブトキシ) シランなどのテトラアルコキシシラン及びその縮合体またはメチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシランなどのトリアルコキシシラン及びその縮合体が挙げられる。

【 0 0 2 6 】

また、本発明の (C) 成分である縮合触媒としては有機アルミニウム化合物や有機チタン化合物が挙げられる。有機アルミニウム化合物としては、アルコキシシリル基の加水分解縮合反応の有用な触媒とされるキレート有機化合物が好ましい。具体例としては、アルミニウムアセチルアセトネートおよびその誘導体等が挙げられる。有機チタン化合物としては、アルコキシシリル基の加水分解縮合反応の有用な触媒とされる Ti-O-C 結合を有する有機チタン化合物が好ましい。具体例としては、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン等のテトラアルコキシチタンのほか、オキシ酢酸やエチレングリコール等の残基を有するものなど一般的なチタネートカップリング剤を使用することができる。

【 0 0 2 7 】

本発明の (D) 成分であるヒドロシリル化触媒については、特に制限はなく、

任意のものが使用できる。

【0028】

具体的に例示すれば、塩化白金酸、白金の単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に固体白金を担持させたもの；白金-ビニルシロキサン錯体（例えば、 $Pt_n(ViMe_2SiOSiMe_2Vi)_n$ 、 $Pt[(MeViSiO)_4]_m$ ）；白金-ホスフィン錯体（例えば、 $Pt(PPh_3)_4$ 、 $Pt(PBu_3)_4$ ）；白金-ホスファイト錯体（例えば、 $Pt[P(OPh)_3]_4$ 、 $Pt[P(OBu)_3]_4$ （式中、Meはメチル基、Buはブチル基、Viはビニル基、Phはフェニル基を表し、n、mは整数を表す）、 $Pt(acac)_2$ 、また、Ashbyらの米国特許第3159601及び3159662号明細書中に記載された白金-炭化水素複合体、並びにLamoreauxらの米国特許第3220972号明細書中に記載された白金アルコラート触媒も挙げられる。

【0029】

また、白金化合物以外の触媒の例としては、 $RhCl(PPh_3)_3$ 、 $RhCl_3$ 、 Rh/Al_2O_3 、 $RuCl_3$ 、 $IrCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ 、 $NiCl_2$ 、 $TiCl_4$ 、等が挙げられる。これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用しても構わない。触媒活性の点から塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-ビニルシロキサン錯体、 $Pt(acac)_2$ 等が好ましい。

【0030】

本発明の(E)成分である有機溶剤は本発明の(A)～(D)成分を溶解するものであれば良く、その種類は特に限定されるものではない。具体例としては、トルエン、キシレン、ヘプタン、ヘキサン、石油系溶媒等の炭化水素系溶剤、トリクロロエチレン等のハロゲン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン等のシリコン系溶剤等が例示される。これらの溶剤は、単独で使用しても良く、2種以上併用してもよい。

【0031】

また、本発明のプライマー組成物中には、必要に応じて、一般的に付加型硬化性組成物の保存安定性改良剤として一般に知られているものを使用することが出来る。この保存安定性改良剤としては、具体的には、脂肪族不飽和結合を含有する化合物、有機リン化合物、有機硫黄化合物、窒素含有化合物、スズ系化合物、有機過酸化化合物等を好適に用いることができる。さらに具体的には、2-ベンゾチアゾリルサルファイド、ベンゾチアゾール、チアゾール、ジメチルアセチレンダイカルボキシレート、ジエチルアセチレンダイカルボキシレート、BHT、ブチルヒドロキシアニソール、ビタミンE、2-(4-モルフォジニルジチオ)ベンゾチアゾール、3-メチル-1-ブテン-3-オール、アセチレン性不飽和基含有オルガノシロキサン、アセチレンアルコール、3-メチル-1-ブチル-3-オール、ジアリルフマレート、ジアリルマレート、ジエチルフマレート、ジエチルマレート、ジメチルマレート、2-ペンテンニトリル、2,3-ジクロロプロペン等が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

【0032】

またさらに、本発明のプライマー組成物には、必要に応じてその他の充填剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、界面活性剤等を適宜添加することができる。この充填剤の具体例としては、例えばシリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、酸化チタン、亜鉛華、硫酸バリウム、クレイ、タルク等の無機化合物やポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアクリル酸エステル等の有機フィラー等が挙げられる。

【0033】

本発明の付加硬化型飽和炭化水素系組成物の基材への接着方法は、シーリング材、ガスケット材料、接着剤、封止材料・ポッティング材や各種コーティング材、防振材料等、低透湿性、低吸湿性、低気体透過性、耐熱性、耐候性、電気絶縁性、振動吸収性を活かした幅広い応用分野への使用が期待できる。具体的な用途に、特に制限はないが、たとえば、コンデンサーやリチウム系電池、燃料電池、バッテリー、化学プラント、エンジン、燃料タンク等に用いるガスケットシール材料や、建築用シール、屋上防水や太陽電池封止等屋外使用部材向けのガスケット材料、パイプ、電気回路封止用ボックス、工業用缶や食品用缶やビン等の蓋用やインクカートリッジ等高性能インク材向け等に用いるパッキング、電子回路の

表面保護用コート、ＩＣカード等カード材料、燃料電池等耐薬品性が必要なアルミ製等のパッキング材料用の表面コーティング材料、遮音性、防振用シート材料、機械や電気機器用ロール材料、水素、酸素等気体が通過するパイプやジョイント部向けのシール材料等に例示される用途で接着性が必要となる部分に使用できる。

【 0 0 3 4 】

以下に、実施例に基づき本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら制限を受けるものではない。

【 0 0 3 5 】

【実施例】

実施例 1 ～ 2、比較例は表に示す配合比により配合し、プライマー組成物を調整した。

【 0 0 3 6 】

プライマー調整方法としては、（Ａ）成分であるシランカップリング剤として 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン及び（Ｂ）成分である多価アルコキシシランの縮合体としてエチルシリケート 4 0（日本コルコート社製）及び（Ｃ）成分としてチタン酸テトラ-*n*-ブチル及び（Ｄ）成分として白金ビニルシロキサン錯体触媒（ $8.3 \times 10^{-5} \text{ mmol} / \mu\text{l}$ 、3 wt %キシレン溶液）を混合した後ヘキサンを適量加えた。

【 0 0 3 7 】

一方、以下の方法により、付加反応型ポリイソブチレン系硬化性組成物を作製し、この組成物を用いて接着性試験を行った。

飽和炭化水素系重合体であるポリイソブチレン系重合体として、分子量約 1 0 0 0 0 のアリル基末端ポリイソブチレン（鐘淵化学工業（株）製、EP 4 0 0 A）1 0 0 g 及び α -メチルスチレン変性メチルヒドロジェンポリシロキサン（鐘淵化学工業（株）製、CR 1 0 0）を 5 g 混合し、さらに可塑剤として PAO 5 0 1 0（出光石油化学製）を 3 0 g、酸化防止剤として MARKAO-5 0（アデカアーガス（株）製）を 1 g、充填剤としてニップシール SS-5 0 A（日

本シリカ製) 26 gを手混ぜで十分混合した後、3本ペイントロールで3回混練した。この配合物に、白金ビニルシロキサン錯体触媒 ($8.3 \times 10^{-5} \text{ mmol} / \mu\text{l}$ 、3 wt %キシレン溶液) を55.9 μL 、ジメチルマレート (和光純薬製) 25.1 μL を加えて、手混ぜ混合し、付加反応型ポリイソブチレン系硬化性組成物を作成した。

【0038】

引張り接着性試験方法としては、SUS304及びアルミニウム上にプライマー組成物を1回塗布した後、110℃×30分で皮膜形成をおこなった。このプライマー層上に、上記硬化性組成物を約3mmの厚さで塗布し、60℃×40分で硬化させた。硬化後、接着面にカッターナイフで切りこみを入れてから、手により、アルミニウムと硬化物との剥離試験をおこなった。剥離された基材の表面を観察し、接着が凝集破壊か界面破壊であるか確認した。結果を表1に示す。なお、表1の「接着性」の部分では、○は凝集破壊を、×は界面破壊を表している。

【0039】

【表1】

プライマーの組成 (重量部)		実施例		比較例
		1	2	1
(A)	3-グリッドキアロトリメチラン	1	2	1
	ビニルトリメチラン	0.5	1	0.5
	3-メタクリロキアロトリメチラン	0.5	1	0.5
(B)	エチルシレート40	2	4	2
(C)	チントラブトサイド	10	10	0
(D)	白金ビニルシロキサン錯体	10	10	10
(E)	ヘキサン	100	100	100
接着性	SUS304	○	○	×
	アルミ	○	○	×

【0040】

【発明の効果】

本発明は、実施例から明らかなように、飽和炭化水素系重合体の付加型硬化性組成物の硬化物の各種基材に対する接着性を著しく改善することが出来る接着方法を提供するものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来、飽和炭化水素系重合体を主成分に用いた付加型硬化性組成物は各種基材への接着性を確保するのが困難であった。

【解決手段】

下記の成分（A）、（B）、（C）、（D）及び（E）を必須成分としてなるプライマー組成物；

（A）シランカップリング剤

（B）多価アルコキシシラン及び／又はその縮合体

（C）有機アルミニウム化合物及び／又は有機チタン化合物

（D）ヒドロシリル化触媒

（E）有機溶媒

を基材上に塗布した後、該塗布面に、分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有する飽和炭化水素系重合体と分子中に2個以上のケイ素原子に結合する水素原子を有する硬化剤を含有する硬化性組成物を接着させることを特徴とする付加型硬化物の基材への接着方法により接着性を確保できることを見出した。

【選択図】 なし。

特2000-161417

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000941]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
氏 名 鐘淵化学工業株式会社



日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

45

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年 9月27日

出願番号

Application Number:

特願2000-294639

出願人

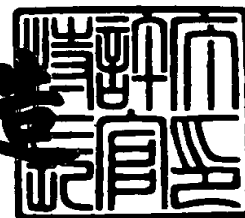
Applicant(s):

鐘淵化学工業株式会社

2001年 5月30日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3046318

【書類名】 特許願

【整理番号】 TKS-4313

【提出日】 平成12年 9月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 23/26
C09J123/26

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府豊中市上新田 1 - 2 5 - H - 1 0 0 6

【氏名】 山中 祥道

【特許出願人】

【識別番号】 000000941

【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

【代表者】 武田 正利

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-161417

【出願日】 平成12年 5月31日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005027

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 付加硬化型飽和炭化水素系重合体組成物の接着方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記の成分（A）及び（B）を必須成分としてなるプライマー組成物；

（A）多価アルコキシシラン及び／又はその縮合体

（B）有機アルミニウム化合物及び／又は有機チタン化合物

を基材上に塗布した後、該塗布面に、分子中に少なくとも 1 個のアルケニル基を有する飽和炭化水素系重合体を含有する硬化性組成物を接着させることを特徴とする硬化物の基材への接着方法。

【請求項 2】 下記の成分（A）及び（B）を必須成分としてなるプライマー組成物；

（A）多価アルコキシシラン及び／又はその縮合体

（B）有機アルミニウム化合物及び／又は有機チタン化合物

を基材上に塗布した後、該塗布面に、分子中に少なくとも 1 個のアルケニル基を有する飽和炭化水素系重合体と分子中に 2 個以上のケイ素原子に結合する水素原子を有する硬化剤を含有する硬化性組成物を接着させることを特徴とする付加型硬化物の基材への接着方法。

【請求項 3】 上記記載の分子中に少なくとも 1 個のアルケニル基を有する飽和炭化水素系重合体が、主鎖の末端及び／又は側鎖の末端にアルケニル基を有するポリイソブチレン系重合体である請求項 1 または 2 記載の接着方法。

【請求項 4】 上記プライマー成分である（A）および（B）に加えて、さらに（C）成分としてシランカップリング剤を含有することを特徴とする請求項 1、2 または 3 記載の接着方法。

【請求項 5】 プライマー成分として、さらに（D）成分としてヒドロシリル化触媒を含有することを特徴とする請求項 1、2 または 3 記載の接着方法。

【請求項 6】 プライマー成分として、さらに（E）成分として有機溶剤を含有することを特徴とする請求項 1、2、3 または 4 記載の接着方法。

【請求項 7】 （C）成分のシランカップリング剤がエポキシ基、ビニル基及び（

メタ) アクリロイル基からなる群より選択される 1 種又は 2 種以上の官能基を有するシランカップリング剤である請求項 3、4 または 5 記載の接着方法。

【請求項 8】 上記記載の硬化剤が分子中に 2 個以上のヒドロシリル基を含有するポリオルガノハイドロジェンポリシロキサンである請求項 2、3、4、5、6 または 7 記載の接着方法。

【請求項 9】 請求項 1、2、3、4、5、6、7 または 8 記載の接着方法により得られる、基材と硬化物が接着したもの。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、飽和炭化水素系重合体の付加型硬化物と各種基材を良好に接着する方法に関するものであり、すなわち本発明は、基材にプライマーを塗布した後に飽和炭化水素系重合体の付加型硬化性組成物を塗布し、硬化させることにより付加型硬化物の接着性を向上する技術に関する。

【0002】

【従来の技術】

分子中に少なくとも 1 個のアルケニル基を有する飽和炭化水素系重合体を、分子中に 2 個以上のケイ素原子に結合する水素原子を有する硬化剤で架橋する硬化性組成物（付加型硬化性組成物ともいう）が、特開平 2 - 7 5 6 4 4 号、特開平 3 - 1 8 1 5 6 5 号公報等に関示されている。この組成物の硬化物（付加型硬化物ともいう）は、優れた耐候性、耐熱性、低透湿性等を有しており、幅広い用途への利用が期待されている。

特に、コーティング及びディッピング材や各種材料のシール材用途として、飽和炭化水素系重合体の付加型硬化性組成物を用いる場合には各種基材への接着性が要求されてくる。飽和炭化水素系重合体の付加型硬化性組成物に接着性を付与する技術としては、付加型硬化性組成物中に、種々の接着性改良剤を配合する技術が関示されている。例えば特開平 4 - 1 8 5 6 8 7 号公報には付加型硬化性組成物にシランカップリング剤を添加する方法、特開平 0 8 - 1 3 4 1 6 5 号公報に、窒素原子を含有するエポキシ系化合物とシランカップリング剤を添加する方法

、特開平 0 8 - 1 3 4 1 6 5 号公報にイソシアネート含有化合物とシランカップリング剤を添加する方法、特開平 0 9 - 3 1 6 2 9 3 号および特開平 1 0 - 2 0 4 2 2 2 公報に、付加型硬化性組成物にシランカップリング剤とアルコキシシラン縮合物と有機アルミニウム及び／又は有機チタン化合物を添加する方法が開示されている。これらの方法は、シランカップリング剤の種類により硬化遅延が起こったり、硬化性組成物の物性が低下するなどの問題があった。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、分子中に少なくとも 1 個のアルケニル基を有する飽和炭化水素系重合体と分子中に 2 個以上のケイ素原子に結合する水素原子を有する硬化剤を含有する、ヒドロシリル化反応により架橋する硬化性組成物の硬化物と各種基材を良好に接着するのに有効なプライマー組成物、および接着方法を提供することである。

【 0 0 0 4 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、接着性改良剤を配合する従来の技術とは異なった発想から、プライマー組成物を用いることによって、分子中に少なくとも 1 個のアルケニル基を有する飽和炭化水素系重合体と分子中に 2 個以上のケイ素原子に結合する水素原子を有する硬化剤を含有する付加型硬化性組成物および付加型硬化物を各種基材に接着できることを見出した。

【 0 0 0 5 】

すなわち、本発明は、（A）及び（B）を必須成分としてなるプライマー組成物；

（A）多価アルコキシシラン及び／又はその縮合体

（B）有機アルミニウム化合物及び／又は有機チタン化合物

を基材上に塗布した後、該塗布面に、分子中に少なくとも 1 個のアルケニル基を有する飽和炭化水素系重合体と分子中に 2 個以上のケイ素原子に結合する水素原子を有する硬化剤を含有する硬化性組成物を接着させることを特徴とする付加型硬化物の基材への接着方法に関する。

【 0 0 0 6 】

また、本発明において、プライマー成分である（A）および（B）に加えて、さらに（C）成分としてシランカップリング剤を含有することが好ましく、さらに、（D）成分としてヒドロシリル化触媒を含有することが好ましく、さらに好ましくは、（E）成分として有機溶媒を含有するのが好ましい。

【 0 0 0 7 】

また、本発明においては、分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有する飽和炭化水素系重合体が、主鎖の末端及び／又は側鎖の末端にアルケニル基を有するポリイソブチレン系重合体で、数平均分子量が500～50000のものであることが好ましい。

【 0 0 0 8 】

また、本発明においては、（C）成分のシランカップリング剤がエポキシ基、ビニル基及び（メタ）アクリロイル基からなる群より選択される1種又は2種以上の官能基を有するシランカップリング剤であることが好ましい。

【 0 0 0 9 】

また本発明は、下記の成分（A）及び（B）を必須成分としてなるプライマー組成物；

（A）多価アルコキシシラン及び／又はその縮合体

（B）有機アルミニウム化合物及び／又は有機チタン化合物

を基材上に塗布した後、該塗布面に、分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有する飽和炭化水素系重合体を含有する硬化性組成物を接着させることを特徴とする硬化物の基材への接着方法に関する。

【 0 0 1 0 】

さらに本発明は、上記の接着方法により得られる、基材と硬化物が接着したものに關する。

【 0 0 1 1 】

【発明の実施の形態】

次に本発明のプライマー組成物及び付加型硬化性組成物を詳細に説明する。
本発明のプライマー組成物の（A）成分である多価アルコキシシランとは、ケイ

素上の置換基としてアルキル基およびアルコキシ基より選択される基のみを有する化合物であるが、本発明においては、その部分加水分解物、またはその部分加水分解物がさらに脱水縮合（シラノール縮合）したものも含む。（A）成分の多価アルコキシシランとしては、具体的にはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ（*n*-プロピルオキシ）シラン、テトラ（*n*-ブトキシ）シランなどのテトラアルコキシシラン及びその縮合体またはメチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシランなどのトリアルコキシシラン及びその縮合体が挙げられる。

【 0 0 1 2 】

また、本発明の（B）成分である縮合触媒としては有機アルミニウム化合物や有機チタン化合物が挙げられる。有機アルミニウム化合物としては、アルコキシシリル基の加水分解縮合反応の有用な触媒とされるキレート有機化合物が好ましい。具体例としては、アルミニウムアセチルアセトネートおよびその誘導体等が挙げられる。有機チタン化合物としては、アルコキシシリル基の加水分解縮合反応の有用な触媒とされるTi-O-C結合を有する有機チタン化合物が好ましい。具体例としては、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン等のテトラアルコキシチタンのほか、オキシ酢酸やエチレングリコール等の残基を有するものなど一般的なチタネートカップリング剤を使用することができる。

【 0 0 1 3 】

本発明のプライマー組成物に用いる（C）成分のシランカップリング剤としては、分子中にエポキシ基、メタクリル基、アクリル基、イソシアネート基、イソシアヌレート基、ビニル基、カルバメート基からなる群より選択される少なくとも1個の官能基と、ケイ素原子結合アルコキシ基を有するシランカップリング剤が好ましい。前記官能基については、中でも、接着性の点から、分子中にエポキシ基、ビニル基、メタクリル基、アクリル基が特に好ましい。具体的に例示すると、エポキシ官能基とケイ素原子結合アルコキシ基を有する有機ケイ素化合物としては3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシ

ランが挙げられる。また、ビニル基とケイ素原子結合アルコキシ基有する有機ケイ素化合物としては、トリメトキシビニルシラン、トリエトキシビニルシラン等が挙げられる。また、メタクリル基あるいはアクリル基とケイ素原子結合アルコキシ基を有する有機ケイ素化合物としては 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、アクリロキシメチルトリメトキシシラン、アクリロキシメチルトリエトキシシランが挙げられる。

【 0 0 1 4 】

本発明の (D) 成分であるヒドロシリル化触媒については、特に制限はなく、任意のものが使用できる。

【 0 0 1 5 】

具体的に例示すれば、塩化白金酸、白金の単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に固体白金を担持させたもの；白金-ビニルシロキサン錯体（例えば、 $Pt_n(ViMe_2SiOSiMe_2Vi)_n$ 、 $Pt[(MeViSiO)_4]_m$ ）；白金-ホスフィン錯体（例えば、 $Pt(PPh_3)_4$ 、 $Pt(PBu_3)_4$ ）；白金-ホスファイト錯体（例えば、 $Pt[P(OPh)_3]_4$ 、 $Pt[P(OBu)_3]_4$ （式中、Me はメチル基、Bu はブチル基、Vi はビニル基、Ph はフェニル基を表し、n、m は整数を表す）、 $Pt(acac)_2$ 、また、Ashby らの米国特許第 3 1 5 9 6 0 1 及び 3 1 5 9 6 6 2 号明細書中に記載された白金-炭化水素複合体、並びに Lamoreaux らの米国特許第 3 2 2 0 9 7 2 号明細書中に記載された白金アルコラート触媒も挙げられる。

【 0 0 1 6 】

また、白金化合物以外の触媒の例としては、 $RhCl(PPh_3)_3$ 、 $RhCl_3$ 、 Rh/Al_2O_3 、 $RuCl_3$ 、 $IrCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ 、 $NiCl_2$ 、 $TiCl_4$ 、等が挙げられる。これらの触媒は単独で使用してもよく、2 種以上併用しても構わない。触媒活性の点から塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-ビニルシロキサン錯体、 $Pt(acac)_2$ 等が好

ましい。

【 0 0 1 7 】

本発明の（E）成分である有機溶剤は本発明の（A）～（D）成分を溶解するものであれば良く、その種類は特に限定されるものではない。具体例としては、トルエン、キシレン、ヘプタン、ヘキサン、石油系溶媒等の炭化水素系溶剤、トリクロロエチレン等のハロゲン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン等のシリコン系溶剤等が例示される。これらの溶剤は、単独で使用しても良く、2種以上併用してもよい。

【 0 0 1 8 】

また、本発明のプライマー組成物中には、必要に応じて、一般的に付加型硬化性組成物の保存安定性改良剤として一般に知られているものを使用することが出来る。この保存安定性改良剤としては、具体的には、脂肪族不飽和結合を含有する化合物、有機リン化合物、有機硫黄化合物、窒素含有化合物、スズ系化合物、有機過酸化物等を好適に用いることができる。さらに具体的には、2-ベンゾチアゾリルサルファイド、ベンゾチアゾール、チアゾール、ジメチルアセチレンダイカルボキシレート、ジエチルアセチレンダイカルボキシレート、BHT、ブチルヒドロキシアニソール、ビタミンE、2-(4-モルフォジニルジチオ)ベンゾチアゾール、3-メチル-1-ブテン-3-オール、アセチレン性不飽和基含有オルガノシロキサン、アセチレンアルコール、3-メチル-1-ブチル-3-オール、ジアリルフマレート、ジアリルマレート、ジエチルフマレート、ジエチルマレート、ジメチルマレート、2-ペンテンニトリル、2,3-ジクロロプロペン等が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

【 0 0 1 9 】

またさらに、本発明のプライマー組成物には、必要に応じてその他の充填剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、界面活性剤等を適宜添加することができる。この充填剤の具体例としては、例えばシリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、酸化チタン、亜鉛華、硫酸バリウム、クレイ、タルク等の無機化合物やポリプロピレ

ン、ポリエチレン、ポリアクリル酸エステル等の有機フィラー等が挙げられる。

【 0 0 2 0 】

本発明に用いる飽和炭化水素系重合体は、分子中にヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を少なくとも 1 個有する飽和炭化水素系重合体である。また、ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基とは、ヒドロシリル化反応に対して活性のある炭素－炭素 2 重結合を含む基であれば特に制限されるものではない。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、メチルビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等の脂肪族不飽和炭化水素基、シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の環式不飽和炭化水素基が挙げられる。本発明においては、飽和炭化水素系重合体は、1 分子中にアルケニル基を 1 ～ 1 0 個有していることが望ましい。

飽和炭化水素系重合体の骨格をなす重合体は、

(1) エチレン、プロピレン、1－ブテン、イソブチレンなどのような炭素数 1 ～ 6 のオレフィン系化合物を主モノマーとして重合させる、

(2) ブタジエン、イソプレンなどのようなジエン系化合物を単独重合させたり、上記オレフィン系化合物とジエン系化合物とを共重合させたりした後水素添加する、

などの方法により得ることができるが、末端に官能基を導入しやすい、分子量制御しやすい、末端官能基の数を多くすることができるなどの点から、イソブチレン系重合体や水添ポリブタジエン系重合体あるいは水添ポリイソプレン系重合体であるのが望ましい。

【 0 0 2 1 】

前記イソブチレン系重合体は、単量体単位の前記イソブチレン単位から形成されていてもよく、イソブチレンと共重合性を有する単量体単位をイソブチレン系重合体中の好ましくは 5 0 % (重量%、以下同様) 以下、更に好ましくは 3 0 % 以下、特に好ましくは 2 0 % 以下の範囲で含有してもよい。

【 0 0 2 2 】

このような単量体成分としては、例えば炭素数 4 ～ 1 2 のオレフィン、ビニルエーテル、芳香族ビニル化合物、ビニルシラン類、アリルシラン類等が挙げられ

る。このような共重合体成分の具体例としては、例えば 1-ブテン、2-ブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ヘキセン、ビニルシクロヘキサン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、スチレン、 α -メチルスチレン、ジメチルスチレン、p-tert-ブトキシスチレン、p-ヘキセニルオキシスチレン、p-アリロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、 β -ピネン、インデン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジメチルシラン、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、トリビニルメチルシラン、テトラビニルシラン、アリルジメチルメトキシシラン、アリルトリメチルシラン、ジアリルジメトキシシラン、ジアリルジメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

【 0 0 2 3 】

前記水添ポリブタジエン系重合体や他の飽和炭化水素系重合体においても、上記イソブチレン系重合体の場合と同様に、主成分となる単量体単位他に、他の単量体単位を含有させてもよい。

【 0 0 2 4 】

また、本発明中飽和炭化水素系重合体には、本発明の目的が達成される範囲でブタジエン、イソプレンのようなポリエン化合物のごとき重合後 2 重結合の残るような単量体単位を少量、好ましくは 1 0 % 以下の範囲で含有させてもよい。

【 0 0 2 5 】

前記飽和炭化水素系重合体、好ましくはイソブチレン系重合体、水添ポリイソプレンまたは水添ポリブタジエン系重合体の数平均分子量（GPC 法、ポリスチレン換算）は 1 0 0 0 0 0 以下、更には 5 0 0 ~ 1 0 0 0 0 0 程度であるのが好ましく、特に 1 0 0 0 ~ 4 0 0 0 0 程度の液状物、流動性を有するものであるのが取り扱いやすさなどの点から好ましい。

また、本発明の飽和炭化水素系重合体のうち、特にポリイソブチレン系重合体の製造方法としては、特開平 3 - 1 5 2 1 6 4 や特開平 7 - 3 0 4 9 0 9 各公報に

開示されているような水酸基など官能基を有する重合体に不飽和基を有する化合物を反応させ重合体に不飽和基を導入する方法が挙げられる。またハロゲン原子を有する重合体に不飽和基を導入するのにアルケニルフェニルエーテルとフリーデルクラフツ反応を行う方法、ルイス酸存在下アリルトリメチルシランなどと置換反応を行う方法、種々のフェノール類とフリーデルクラフツ反応を行い水酸基を導入した上でさらに前記のアルケニル基導入方法を併用する方法などが上げられる。さらに米国特許第 4 3 1 6 9 7 3 号、特開昭 6 3 - 1 0 5 0 0 5 号公報、特開平 4 - 2 8 8 3 0 9 号公報に開示されているような単量体の重合時に不飽和基を導入する方法も可能である。

【 0 0 2 6 】

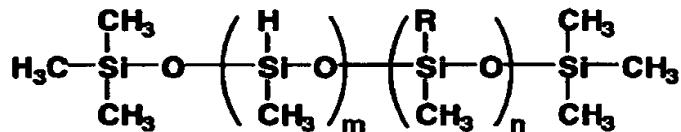
本発明の硬化剤としては、分子内に 2 個以上のヒドロシリル基を含有するものであれば、制限はない。ここで、ヒドロシリル基 1 個とは S i H 基 1 個をさす。従って、同一 S i に水素原子が 2 個結合している場合はヒドロシリル基 2 個と計算する。

【 0 0 2 7 】

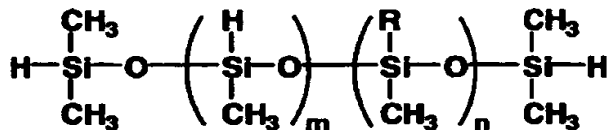
硬化剤としては、オルガノハイドロジェンポリシロキサンが好ましいものの一つに挙げられる。ここで言うオルガノハイドロジェンポリシロキサンとは、S i 原子上に炭化水素基あるいは水素原子を有するポリシロキサンを指し、その構造について具体的に示すと、

【 0 0 2 8 】

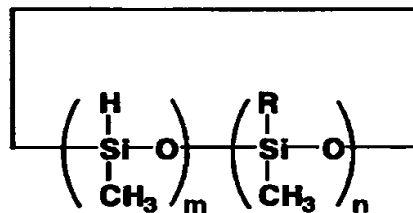
【化 1】



$2 \leq m+n \leq 50$ 、 $2 < m$ 、 $0 \leq n$ 、Rとしては主鎖の炭素数が2～20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい



$0 < m+n \leq 50$ 、 $0 < m$ 、 $0 \leq n$ 、Rとしては主鎖の炭素数が2～20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい



$3 \leq m+n \leq 20$ 、 $2 < m+n \leq 19$ 、 $0 \leq n < 18$ 、Rとしては主鎖の炭素数が2～20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい

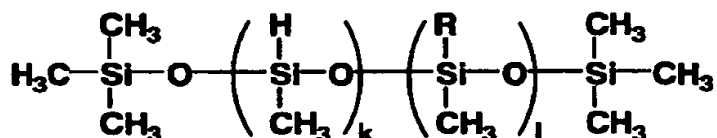
などで示される鎖状、環状のものが挙げられる。

【0029】

上記の各種のヒドロシリル基含有基のうち、本発明の硬化剤であるヒドロシリル基含有硬化剤の飽和炭化水素系重合体に対する相溶性を損なう可能性が少ない点を考慮すれば、特に下記のものが好ましい。

【0030】

【化 2】



$2 < k < 10$ 、 $0 < l < 5$ 、Rは炭素数8以上の炭化水素基

またこれら硬化剤に含まれるヒドロシリル基の個数については少なくとも1分

子中に 2 個あればよいが、2 ～ 4 0 個が好ましく、3 ～ 3 0 個がより好ましい。本発明の組成物をヒドロシリル化反応により硬化させる場合には、該ヒドロシリル基の個数が 2 より少ないと、硬化が遅く硬化不良を起こす場合が多い。また、該ヒドロシリル基の個数が 4 0 より多くなると、硬化剤の安定性が悪くなり、その上硬化後も多量のヒドロシリル基が硬化物中に残存し、ボイドやクラックの原因となることがある。

また、本発明の硬化性組成物において、飽和炭化水素系重合体のアルケニル基と硬化剤中のヒドロシリル基との比率は、通常、モル比で 1 : 0.5 ～ 1 : 5 であり、好ましくは 1 : 0.8 ～ 1 : 3 であり、さらに好ましくは 1 : 1 ～ 1 : 2.5 である。

またさらに、本発明の硬化性組成物には、必要に応じてその他の充填剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、界面活性剤等や硬化性組成物の接着性を向上させるために接着性付与剤を適宜添加することができる。この充填剤の具体例としては、例えば酸化チタン、亜鉛華、硫酸バリウム等の無機化合物やポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアクリル酸エステル等の有機フィラー等が挙げられる。また、接着性付与剤として、触媒を不活性化しないような各種シランカップリング剤、例えば具体的にはエポキシ系、オレフィン系、メタクリル系、エステル系、3 級アミン系シランカップリング剤が挙げられる。特に、基材にプライマー塗布する場合において、硬化性組成物に接着性付与する必要は特にないが、硬化性組成物に接着性付与しても問題はない。

【 0 0 3 1 】

また、本発明の接着方法としては、例えば下記の方法を挙げることができる。

①まず基材上に接着する面にプライマー組成物を塗布し、室温～150℃の温度範囲で1分～60分間でプライマーを養生する。

②次にプライマーを塗布した面に、飽和炭化水素系重合体の付加型硬化性組成物を塗布し、この飽和炭化水素系重合体の付加型硬化性組成物の硬化条件で硬化させて接着、硬化させる。

【 0 0 3 2 】

本発明の付加硬化型飽和炭化水素系組成物の基材への接着方法は、シーリング

材、ガスケット材料、接着剤、封止材料・ポッティング材や各種コーティング材、防振材料等、低透湿性、低吸湿性、低気体透過性、耐熱性、耐候性、電気絶縁性、振動吸収性を活かした幅広い応用分野への使用が期待できる。具体的な用途に、特に制限はないが、たとえば、コンデンサーやリチウム系電池、燃料電池、バッテリー、化学プラント、エンジン、燃料タンク等に用いるガスケットシール材料や、建築用シール、屋上防水や太陽電池封止等屋外使用部材向けのガスケット材料、パイプ、電気回路封止用ボックス、工業用缶や食品用缶やビン等の蓋用やインクカートリッジ等高性能インク材向け等に用いるパッキング、電子回路の表面保護用コート、ICカード等カード材料、燃料電池等耐薬品性が必要なアルミ製のパッキング材料用の表面コーティング材料、遮音性、防振用シート材料、機械や電気機器用ロール材料、水素、酸素等気体が通過するパイプやジョイント部向けのシール材料等に例示される用途で接着性が必要となる部分に使用できる。

【 0 0 3 3 】

以下に、実施例に基づき本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら制限を受けるものではない。

【 0 0 3 4 】

【実施例】

実施例 1 ～ 7、比較例 1 ～ 2 は表に示す配合比により配合し、プライマー組成物を調整した。

【 0 0 3 5 】

プライマー調整方法としては、(A) 成分であるシランカップリング剤として 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン及び (B) 成分である多価アルコキシシランの縮合体としてエチルシリケート 40 (日本コルコート社製) 及び (C) 成分としてチタン酸テトラ-*n*-ブチル及び (D) 成分として白金ビニルシロキサン錯体触媒 (3 w t % キシレン溶液) を混合した後ヘキサンを適量加えた。

【 0 0 3 6 】

一方、以下の方法により、付加反応型ポリイソブチレン系硬化性組成物を作製し、この組成物を用いて接着性試験を行った。

飽和炭化水素系重合体であるポリイソブチレン系重合体として、分子量約 1 0 0 0 0 のアリル基末端ポリイソブチレン（鐘淵化学工業（株）製、EP400A）1 0 0 g 及び変性メチルヒドロジェンポリシロキサン（鐘淵化学工業（株）製、CR100）を 5 g 混合し、さらに可塑剤として PAO5010（出光石油化学製）を 3 0 g、酸化防止剤として MARKAO-50（アデカアーガス（株）製）を 1 g、充填剤としてニップシール（日本シリカ製）2 6 g を十分混合した。この配合物に、白金ビニルシロキサン錯体触媒（3 w t % キシレン溶液）を 5 5 . 9 μ L、ジメチルマレート（和光純薬製）2 5 . 1 μ L を加え、付加反応型ポリイソブチレン系硬化性組成物を作成した。

【0037】

引張り接着性試験方法としては、SUS304、アルミニウム及びガラス上にプライマー組成物を 1 回塗布した後、1 0 0 $^{\circ}$ C \times 3 0 分で皮膜形成をおこなった。このプライマー層上に、上記硬化性組成物を約 3 m m の厚さで塗布し、1 0 0 $^{\circ}$ C \times 3 0 分で硬化させた。硬化後、接着面にカッターナイフで切りこみを入れてから、手により、基材と硬化物との剥離試験をおこなった。剥離された基材の表面を観察し、接着が凝集破壊か界面破壊であるか確認した。結果を表 1 および表 2 に示す。なお、表 1 及び表 2 の「接着性」の部分では、○は凝集破壊を、×は界面破壊を表している。

【0038】

【表 1】

プライマーの組成（重量部）		実施例		比較例	
		1	2	1	2
(A)	1-トリメチルシリル-4-ヒドロキシベンゼン	2	4	2	0
(B)	チンクド	10	10	0	0
(C)	3-グリッド・キア・ロ・トリメチルシリル	1	2	1	0
	ヒ・トリメチルシリル	0.5	1	0.5	0
	3-グリッド・キア・ロ・トリメチルシリル	0.5	1	0.5	0
(D)	白金・ニ・トリメチルシリル錯体	10	10	10	0
(E)	ベキサン	100	100	100	100
接着性	SUS304	○	○	×	×
	74ミ	○	○	×	×

【0039】

【表 2】

プライマーの組成（重量部）		実施例						比較例
		3	4	5	6	7		
(A)	エポキシ樹脂40	2	2	2	2	2		2
(B)	チタネート樹脂40	10	10	10	10	10		0
(C)	3-グリシドエポキシ樹脂40		1			1		0
	ビス（トリメチルシリル）	0.5			0.5			0
	3-メタクリロキシビス（トリメチルシリル）	0.5			0.5			0
(D)	白金ビス（トリメチルシリル）錯体	1	1	1				0
(E)	白金ビス（トリメチルシリル）錯体							100
接着性		○	○	○	○	○	○	×

【 0 0 4 0 】

【発明の効果】

本発明は、実施例から明らかなように、飽和炭化水素系重合体の付加型硬化性組成物の硬化物の各種基材に対する接着性を著しく改善することが出来る接着方法を提供するものである

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来、飽和炭化水素系重合体を主成分に用いた付加型硬化性組成物は各種基材への接着性を確保するのが困難であった。

【解決手段】

下記の成分（A）及び（B）を必須成分としてなるプライマー組成物；

（A）多価アルコキシシラン及び／又はその縮合体

（B）有機アルミニウム化合物及び／又は有機チタン化合物

を基材上に塗布した後、該塗布面に、分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有する飽和炭化水素系重合体と分子中に2個以上のケイ素原子に結合する水素原子を有する硬化剤を含有する硬化性組成物を接着させることを特徴とする付加型硬化物の基材への接着方法により接着性を確保できることを見出した。

【選択図】 なし。

特2000-294639

出願人履歴情報

識別番号 [000000941]

1. 変更新月日 1990年 8月27日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
氏 名 鐘淵化学工業株式会社